

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Etienne VALLET

Ingénieur-Chimiste I. C. P. I

Licencié ès Sciences Physiques

Assistant à la Faculté des Sciences de LYON

PREMIÈRE THÈSE

**Nouvelles méthodes d'obtention de sulfures simples et mixtes
à base de chrome**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 Juillet 1967, devant la Commission d'Examen

Jury :

MM. R. A. PARIS.....	Président
J. JANIN.....	} Examineurs
R. COHEN-ADAD..	
E. F. BERTAUT	Membre invité

UNIVERSITÉ DE LYON

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Etienne VALLET

Ingénieur-Chimiste I. C. P. I

Licencié ès Sciences Physiques

Assistant à la Faculté des Sciences de LYON

PREMIÈRE THÈSE

Nouvelles méthodes d'obtention de sulfures simples et mixtes à base de chrome

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 Juillet 1967, devant la Commission d'Examen

Jury :

MM. R. A. PARIS.....

Président

J. JANIN.....

R. COHEN-ADAD..

E. F. BERTAUT

Examineurs

Membre invité

IMPRIMERIE DES BEAUX-ARTS

J. TIXIER & FILS, 19, RUE ROUX-SOIGNAT, LYON

1967

THÈSES

présentées
à LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
pour obtenir
LE TITRE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES
PAR

Etienne VALLET

Ingénieur-Chimiste I. C. P.
Licencié des Sciences Physiques
Assistant à la Faculté des Sciences de LYON

PREMIÈRE THÈSE

Nouvelles méthodes d'obtention de sultures simples et mixtes
à base de chrome

DEUXIÈME THÈSE

Proposée par la Faculté



Soutenues le 3 Juillet 1957, devant la Commission d'Examen

Jury :

Président	MM. R. A. PARIS
Examinateurs	J. JANIN R. COHEN-ADAD
Membre invité	E. F. BERTAUT

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. L. DAVID - BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale

MM. GAUTHIER Henri

WAUTIER

CHOPIN

CUEILLERON

BRACONNIER

EYRAUD Charles

SARAZIN

BOIDIN

PERES

MESNARD

GRANDMONTAGNE

BOUTILLIER

LAFOUCRIERE

DREUX

TEICHNEIR

PAVANS de CECCATTY

MERLIN

DUFAY Maurice

PHILBERT

COHEN-ADAD

DAVID Louis

CHANEL

MAURY

DEPRAZ

GAUTHIER Jean

GAUME

UZAN

LEGAY

LAFORGUE

Géologie générale

Zoologie

Chimie biologique

Chimie

Calcul différentiel et
intégral

Chimie-Physique appliquée

Physique nucléaire

Microbiologie et Mycologie

Physiologie

Electronique

Physique

Minéralogie

Physique nucléaire théorique

Chimie organique

Chimie industrielle

Zoologie

Chimie analytique

Physique de l'atmosphère

Physique nucléaire

Chimie

Géologie générale

Psychophysiologie

Méthodes mathématiques de
la physique

Physique nucléaire

Chimie

Physique expérimentale

Physique

Biologie animale

Physique

MM. GERMAIN	Chimie
CHENEVOY	Géologie appliquée
BIGAY	Astronomie

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie
PICARD Philippe	Mathématiques
LEBRETON	Biologie végétale
TOUSSET	Chimie propédeutique

Maîtres de Conférences

MM.	DEMARCO	Géologie générale
	DAVID Jean	Biologie animale
	FEUVRAIS	Physique-électricité
	SCHMITT	Physique C.P.E.M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle	CALAIS	Mathématiques
M.	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale
MM.	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C.S.U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mle	LAMOURE	Biologie végétale
MM.	PORTHAULT	Chimie C.S.U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire
	HAUGAZEAU	Analyse numérique
	ENAY	Géologie
	BERTHET	Biologie végétale C.P.E.M
	BRUN	Biologie animale
	DELMAU	Physique
	EL BAZ	Physique-électricité
	FONTANGES	Physiologie
	HUET	Chimie C.P.E.M

Maître de Conférences adjoint

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller administratif

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal honoraire

M.	ROUX
----	------

A MES MAITRES .

A ma femme

A Florence
et
A Isabelle

A mes parents

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON sous la direction de Monsieur Jacques PÂRIS, Chargé de Recherches au C.N.R.S., à qui il nous est particulièrement agréable d'adresser notre reconnaissance pour l'expérience dont il nous a fait bénéficier et l'enthousiasme pour la recherche qu'il nous a fait partager.

Nous ne saurions oublier dans notre gratitude le Professeur R. PÂRIS pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son Laboratoire et l'honneur qu'il nous a fait en nous confiant un poste d'enseignement dans son service.

Que Messieurs les Professeurs JANIN et COHEN-ADAD qui ont accepté d'examiner notre travail trouvent ici l'expression de nos remerciements. Monsieur BERTAUT, Directeur Scientifique au C.N.R.S a bien voulu s'intéresser à certaines de nos préparations ; nous lui exprimons notre reconnaissance pour les fructueux conseils qui ont été les siens et pour nous avoir fait l'honneur de participer à notre Jury.

Pendant l'exécution de nos recherches nous avons eu de fréquentes et fécondes discussions avec Messieurs COHEN et MOLLARD de la Faculté des Sciences de GRENOBLE. Nous leur savons gré de leurs intéressantes suggestions dans l'orientation de certaines de nos préparations.

Nous ne saurions oublier dans nos remerciements nos professeurs de l'Institut de Chimie et Physique Industrielles qui ont tous contribué à notre formation et particulièrement M. RATELADE

dont l'enseignement de Chimie Analytique nous a été d'une aide précieuse dans le présent travail.

L'assistance de Madame MOSONI dans le domaine des rayons X de même que le concours de Madame PHILIPPE dans nos travaux de préparation de sels nous ont été précieux. Qu'elles en soient remerciées toutes deux.

Nous avons apprécié la collaboration technique de Monsieur COMES à qui nous adressons également nos remerciements.

Que tous nos camarades du Laboratoire soient assurés de notre profonde sympathie.

INTRODUCTION

Depuis une vingtaine d'années les sulfures des métaux de transition suscitent un nombre croissant de publications qui témoignent ainsi de leur grand intérêt. Ces composés semi-métalliques occupent en effet une position intermédiaire entre les oxydes à comportement ionique ou covalent et les tellurures à caractère nettement métallique. Il en résulte un certain nombre de propriétés particulières dont l'examen offre une meilleure connaissance de ces composés et peut favoriser l'utilisation de ces matériaux dans des domaines intéressants.

Afin d'élucider tous ces phénomènes on conçoit donc qu'il faille non seulement déterminer les structures des différentes phases mais aussi pouvoir les obtenir à l'état pur.

D'après les idées actuellement admises (20) (32) (41) les sulfures des métaux de transition peuvent être considérés comme un arrangement sensiblement compact de gros atomes de soufre à l'intérieur duquel les atomes métalliques plus petits se logent dans les sites tétraédriques et octaédriques. On a coutume

de désigner par les termes de sulfures simples et de sulfures mixtes deux groupes de combinaisons dans lesquelles les métaux sont, pour le premier cas, de même nature et de nature différente pour le second cas.

La variété des phases décrites à propos des sulfures simples provient des multiples possibilités d'occupation des sites intersticiels. En particulier il importe de signaler que deux solides de composition voisine peuvent présenter des répartitions très différentes des atomes métalliques conduisant ainsi à deux réseaux cristallins distincts. Par ailleurs certaines de ces dispositions atomiques sont sensibles à l'action de la température et ne peuvent être conservées à la température ambiante que par une "trempe" ; d'autres au contraire, seront détruites sous l'effet du recuit. C'est finalement en raison de ces nombreux facteurs intervenant dans la structure d'un sulfure simple que l'on éprouve souvent quelques difficultés à définir et à isoler des phases de caractéristiques très voisines.

Quant aux sulfures mixtes, ils présentent souvent un assemblage cristallin moins complexe répondant à une stoechiométrie plus stricte. Mentionnons toutefois que cette simplicité ne peut être qu'apparente et provenir simplement du fait que ces phases mixtes sont encore peu étudiées.

L'élaboration des différents sulfures simples et mixtes pose donc le problème de la réalisation de conditions bien déterminées correspondant à un équilibre thermodynamique pour lequel apparaît une phase pure et homogène. Il n'est pas toujours très facile d'arriver à ce but comme en témoigne la complexité

des différents protocoles opératoires préconisés dans l'obtention de ces phases.

Qu'il s'agisse de faire réagir du soufre ou un gaz renfermant du soufre tel que l'hydrogène sulfuré ou le sulfure de carbone sur un métal ou une de ses combinaisons, il importe de favoriser le contact et la diffusion entre des produits souvent bien cristallisés donc peu réactifs. Des périodes prolongées de chauffage à des températures voisines de $1\ 000^{\circ}\text{C}$ sont presque toujours nécessaires pour aboutir à une réaction complète. Malgré toutes ces précautions, il arrive fréquemment que l'équilibre ne soit pas atteint ; le résidu de traitement est constitué alors par un mélange de phases.

Dans le dessein de nous affranchir de ces difficultés inhérentes à ces réactions entre solides bien cristallisés, nous nous sommes proposés de former des sulfures par thermolyse de sels métalliques en présence d'hydrogène sulfuré. Des recherches récentes effectuées dans notre Laboratoire ont montré en effet que des carbures (22) et des nitrures (74) (75) des éléments de transition pouvaient être obtenus à des températures relativement basses par décomposition de combinaisons organiques ou minérales en atmosphère de méthane ou d'ammoniac.

C'est à l'obtention de sulfures simples et mixtes à base de chrome que nous avons consacré l'essentiel du travail faisant l'objet du présent Mémoire. Un certain nombre de ces phases avait été bien étudié (47) mais jusqu'à présent aucune n'avait été préparée par pyrolyse de composés convenablement choisis en présence d'hydrogène sulfuré.

Dans un premier chapitre sont décrites les techniques expérimentales, en général fort simples, mises en oeuvre au cours de ces réactions entre un gaz et un solide. Par ailleurs nous avons jugé utile de préciser également le protocole opératoire de nos déterminations analytiques effectuées sur les différentes phases examinées.

Le deuxième chapitre est consacré à l'obtention de sulfures simples de chrome résultant de la sulfuration d'une phase réactive provenant de la pyrolyse d'un sel métallique ou de la désulfuration contrôlée du sesquisulfure Cr_2S_3 .

L'action de l'hydrogène sulfuré sur des combinaisons convenablement choisies renfermant dans leur composition au moins deux métaux de nature différente nous a permis de préparer un certain nombre de sulfures mixtes.

Les thiochromites contenant à côté du chrome un métal univalent ou bivalent répondent en général à une stoechiométrie très stricte : leur examen fait l'objet du troisième chapitre.

Les phases apparaissant dans les systèmes chrome - soufre et vanadium - soufre présentent des caractéristiques très voisines ; elles sont susceptibles de syncristalliser et de conduire ainsi à une série de solutions solides de sulfures. La préparation et quelques unes des propriétés de ces nouvelles phases mixtes sont examinées dans le quatrième chapitre.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

Dans ce premier chapitre, nous passerons en revue les techniques expérimentales mises en oeuvre pour préparer les différents sulfures de chrome. Nous envisagerons également les moyens analytiques qui nous ont permis d'identifier les phases obtenues et de dégager quelques indications sur leurs caractéristiques essentielles.

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Au moyen du dispositif expérimental décrit ci-dessous, nous avons d'une part, soumis une combinaison minérale ou organique du chrome à une pyrolyse réalisée dans une atmosphère sulfurante, et d'autre part éliminé une partie du soufre de ces résidus de sulfuration par des recuits effectués en atmosphère inerte (argon) ou réductrice (hydrogène).

Comme nous le verrons par la suite, les sulfures de chrome résultant des opérations précédentes étaient souvent mal cristallisés ; de plus certaines phases étaient susceptibles de se décomposer lors du refroidissement après chauffage. Dans le but d'améliorer leur organisation cristalline et d'examiner leur stabilité thermique, un certain nombre de nos produits ont été soumis à des recuits variés sous vide en ampoule de silice.

I - I - OBTENTION DES SULFURES DE CHROME.

I - I - I - Dispositif expérimental utilisé

Notre montage, schématisé sur la figure I, comporte essentiellement une enceinte réactionnelle, dont la température et la nature de l'atmosphère peuvent être réglées dans certaines limites par un dispositif de chauffage convenable et l'établissement de courants gazeux soigneusement purifiés.

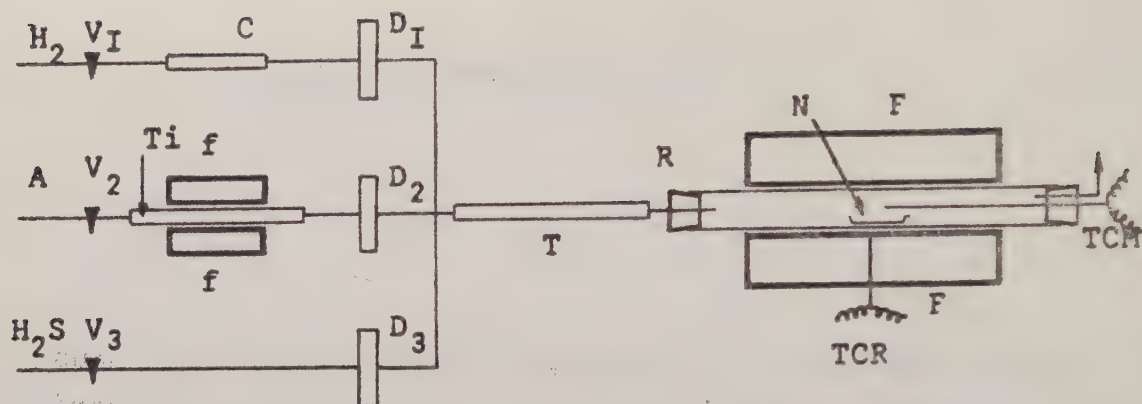


Figure I

L'enceinte réactionnelle est constituée par un tube laboratoire R en porcelaine "PYTHAGORAS" au centre duquel se trouve l'échantillon disposé en couche mince dans une nacelle N.

Un four ouvrant F à résistances apparentes de nickel - chrome, équipé d'une régulation en "tout" ou "peu" permet, au moyen du thermocouple de régulation TCR, de maintenir dans l'enceinte réactionnelle une température convenable, repérée par le thermocouple TCM placé près de l'échantillon. Ce thermocouple de mesure est constitué par une soudure de platine avec un alliage de platine à 10 % de rhodium ; son étalonnage a été réalisé sur les points de transformation de l'eau (P.E. 100°C) du naphthalène (P.F. = 218°C) du soufre (P.E. = 444°C) et de l'antimoine (P.F. = 630°C).

En faisant passer dans le tube laboratoire R, un courant d'hydrogène sulfuré, d'argon ou d'hydrogène, nous avons été

en mesure de réaliser dans l'enceinte réactionnelle une atmosphère sulfurante inerte ou réductrice. L'extrême sensibilité vis à vis de l'oxydation des sulfures obtenus nous a contraint dans certains cas, à purifier les gaz de provenance commerciale que nous avons utilisés. La vapeur d'eau et l'oxygène se sont révélés, au cours de nos expériences, comme les impuretés les plus néfastes des gaz envisagés (Tableaux I.II.III). Par passage de l'argon sur des copeaux de titane portés à 900° C dans un four (f) et de l'hydrogène sur une capsule "DEOXO" (C) ces deux gaz ont pu être suffisamment desoxygénés.. Enfin le courant gazeux était soigneusement desséché par une colonne d'anhydride phosphorique, T, avant de pénétrer dans le tube laboratoire.

Le débit du courant gazeux était repéré au moyen des débitmètres à capillaires, D_1 , D_2 et D_3 et réglé par les vannes à pointeau PROLABO, V_1 , V_2 et V_3 . Il importe de signaler que le tube d'hydrogène sulfuré était muni d'un détendeur conçu spécialement dans notre Laboratoire (25) pour résister à la corrosion de ce gaz.

1-1-2 - Conduite d'une expérience de sulfuration et de désulfuration

Le sel de chrome que l'on se propose de sulfurer est réparti en couche mince dans une nacelle N puis chauffé progressivement (150° C/h en général) dans un courant d'hydrogène sulfuré, le cas échéant mélangé à de l'hydrogène.

Pendant cette première partie du chauffage le sel de chrome

TABLEAU I

Analyse des impuretés de l'hydrogène 98 % (Air Liquide)						
Impureté	O ₂	H ₂ O	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ S
Teneur (36) p.p.M	3 000	2 000	5 000	100	30	< 10

TABLEAU II

Analyse des impuretés de l'argon "NERTAL" 99,99 % (Air Liquide)				
Impureté	O ₂	H ₂ O	N ₂	H ₂
Teneur p.p.M	10	15	30	15

TABLEAU III

Analyse des impuretés de l'hydrogène sulfuré 99 % (S.N.P.A)		
Impureté	CO ₂	air + CH ₄
Teneur p.p.M	7 000	3 000

subit une décomposition conduisant à des phases réactives qui sont susceptibles de fixer des proportions importantes de soufre.

Pour une certaine température et au bout d'un certain temps, la sulfuration devient complète. Le tube laboratoire est sorti alors du four ouvrant HERAEUS et refroidi rapidement jusqu'à la température ambiante sans interrompre le courant gazeux.

Notre dispositif expérimental nous a permis également d'effectuer une désulfuration immédiatement après une sulfuration d'un composé du chrome. Par la fermeture ou l'ouverture des vannes V_I , V_2 ou V_3 , il était possible de remplacer le passage d'hydrogène sulfuré par celui d'hydrogène ou d'argon.

Le protocole opératoire, que nous avons adopté, a été influencé par le fait que le solide traité subissait simplement un léchage par le gaz. Cet inconvénient de notre appareillage nous a contraint d'opérer sur des petites quantités de produits (Ig environ) disposées en couche mince dans la nacelle. Enfin pour obtenir des résultats reproductibles, nous avons adopté pour nos expériences de sulfuration une durée de 8 heures qui s'est révélée suffisante pour parvenir à une réaction complète.

Nous avons parfaitement conscience que d'autres dispositifs réalisant un meilleur contact entre le gaz et le solide (lit traversé, lit fluide) réduiraient considérablement la durée des traitements tout en permettant d'opérer sur des quantités plus importantes de produit. De tels montages présentent malgré tout une plus grande complexité et se heurtent, à une difficulté de réalisation en laboratoire.

1 - 2 - RECUITS DES SULFURES DE CHROME EFFECTUES EN L'ABSENCE D'AIR.

1-2-1 - But des recuits

Du fait que certains sulfures de chrome étaient obtenus selon les techniques précédentes à des températures relativement basses (500°C), ils étaient constitués par des cristallites de petites dimensions conduisant à de larges raies de diffraction X. Il convenait donc d'augmenter la taille de ces cristallites afin d'obtenir une meilleure sensibilité dans l'identification et une précision accrue dans la détermination des paramètres de ces phases.

Comme nous le verrons par la suite, des transformations structurales affectent quelques sulfures de chrome si on les soumet à des traitements thermiques appropriés. Il est bien connu en effet, qu'un certain ordre peut apparaître dans une structure cristalline désordonnée lors d'un refroidissement lent favorisant un réarrangement atomique. Par contre un refroidissement brutal, une "trempe" permet de conserver à la température ordinaire, la structure désordonnée stable à plus haute température.

L'amélioration de l'organisation cristalline ne pouvait être envisagée dans l'appareillage représenté sur la figure I ; en effet l'action prolongée de l'hydrogène ou de l'argon aurait conduit en fin de compte à une modification de la composition de la phase examinée par élimination de quantités plus ou moins importantes de soufre. D'autre part, l'inertie thermique

importante du tube laboratoire ne permettait pas d'envisager la réalisation de refroidissement suffisamment rapide pour effectuer une trempe.

Ces deux raisons nous ont conduit à effectuer les traitements thermiques en ampoule de silice sous un vide de 5.10^{-5} mm de mercure. Par ce procédé, une évolution de la composition n'était plus à redouter au cours du recuit puisque le système était fermé. Par ailleurs, la faible inertie thermique de l'ampoule, permettait un refroidissement rapide sans risque de cassure.

Il importe encore de souligner que de telles opérations n'étaient pas destinées à former un sulfure de chrome mais plutôt à examiner le comportement thermique d'une phase déjà préparée.

1-2-2 - Réalisation d'un recuit

Des ampoules de silice fabriquées à partir d'un tube de 7mm de diamètre intérieur, de 1mm d'épaisseur et de 10cm de longueur ont été remplies par 600 mg environ de sulfure. Au moyen d'un groupe de pompage comportant une pompe à palettes et une pompe à diffusion d'huile, des pressions de l'ordre de 5.10^{-5} mm de mercure ont été réalisées dans l'enceinte.

L'ampoule est ensuite portée à 100° C en la plaçant dans un bain-marie pendant une dizaine de minutes. Après cette opération destinée à éliminer l'eau adsorbée sur le produit, l'ampoule est scellée au moyen d'un chalumeau, à environ 3cm à partir de la base.

Les différents échantillons ainsi préparés étaient placés dans un four dont la température était maintenue par régulation à une valeur choisie pendant une durée de 16 heures ; enfin des échantillons subissaient soit un refroidissement lent (20° C/h) soit une "trempe" à l'air.

2 - TECHNIQUES ANALYTIQUES

Les différents sulfures obtenus par les méthodes précédentes ont été ensuite examinés par analyse radiocristallographique et par analyse chimique.

2 - 1 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

L'examen radiocristallographique nous a permis d'identifier les phases que nous avons préparées, de déterminer les paramètres de leur maille cristalline et d'apprécier leur degré d'organisation cristalline.

2-1-1 - Identification des phases

Nous avons identifié les diverses phases constituant nos produits, en effectuant des diagrammes de diffraction X selon la technique DEBYE et SCHERRER.

Une première série de clichés ont été enregistrés avec une chambre cylindrique (diamètre : 180mm) au centre de laquelle l'échantillon réparti sur une aiguille de pyrex recevait le rayonnement X d'une anticathode de cuivre. La fluorescence due à la présence de chrome et de vanadium dans la plupart des composés envisagés était réduite au moyen d'une feuille d'aluminium placée en avant du film photographique.

Une deuxième série de diagrammes ont été réalisés grâce à un montage SEEMAN-BOHLIN par transmission utilisant la radiation $K\alpha$ du chrome ($\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$) sélectionnée par un monochromateur. Par rapport à la technique de DEBYE et SCHERRER, ce montage fournit une meilleure dispersion des angles de diffraction et la précision a pu être encore augmentée par amélioration de la définition des raies en opérant sous vide.

2-1-2 - Déterminations des paramètres cristallins

Il nous a paru intéressant de déterminer les paramètres cristallins de quelques sulfures obtenus au cours de notre travail. Pour certaines de ces phases déjà décrites, nos propres déterminations apportaient une confirmation de leur identification ; pour d'autres, au contraire, qui n'avaient jamais été signalées, à notre connaissance du moins, il était tout naturel d'examiner leurs caractéristiques cristallographiques.

Toutes les fois que nous avons disposé de phases bien cristallisées et de symétrie cristalline assez grande (cubique - hexagonale) nous avons pu déduire des diagrammes DEBYE - SCHERRER effectués dans une chambre de diffraction de grand diamètre (360 mm) - les paramètres de la maille -

La valeur du paramètre a , d'un système cubique, a été obtenue par une méthode d'extrapolation aux angles, θ , supérieurs à 60° en utilisant la relation de TAYLOR et SINCLAIR (82).

Dans le cas de produits très bien cristallisés, la précision ne saurait cependant être supérieure à 5 % sur l'estimation de ce paramètre.

La détermination des paramètres a , et c d'une maille hexago-

nale a été effectuée sur des diagrammes de diffraction réalisés sur des échantillons renfermant un étalon interne : l'alumine.

La relation qui existe entre les distances interréticulaires et les paramètres :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{1^2}{c^2}$$

nous a permis de calculer le paramètre a en considérant les raies de diffraction dues aux plans h, k, o - puis de calculer l'autre paramètre c pour d'autres raies de diffraction. Compte tenu de l'état de cristallisation des phases envisagées et des conditions de mesure, nous avons estimé que le paramètre a pouvait être connu avec une précision de l'ordre de 7°/oo ; par contre la précision sur le paramètre c déterminé à partir de a est moins bonne : de l'ordre de 1,5 %.

2-1-3 - Appréciation de l'organisation cristalline d'une phase

Certains sulfures obtenus à des températures relativement basses, étaient constitués par des cristallites de dimensions submicroniques comme en témoigne la largeur des raies de diffraction X observées sur leur diagramme.

Nos examens radiocristallographiques n'ayant pas comporté de mesures précises de la grosseur de ces grains cristallins, basées sur l'étude du profil des raies de diffraction, nous avons apprécié qualitativement l'organisation cristalline d'une phase

en comparant son spectre de diffraction X à celui de la même phase bien cristallisée.

De telles comparaisons ont été reproduites dans ce Mémoire sous forme d'enregistrements spectrophotométriques (spectrophotomètre SIEMENS type A) des clichés de diffraction réalisés dans des conditions aussi reproductibles que possible.

2 - 2 - ANALYSES CHIMIQUES.

Afin d'attribuer une composition aux produits obtenus au cours de nos expériences, il importait de connaître leur teneur en soufre et en éléments métalliques. Nos déterminations analytiques ont porté essentiellement sur le soufre et le chrome pour les sulfures simples. Dans le cas des sulfures mixtes ou des solutions solides, les autres métaux ont été également dosés.

2-2-1 - Détermination du soufre

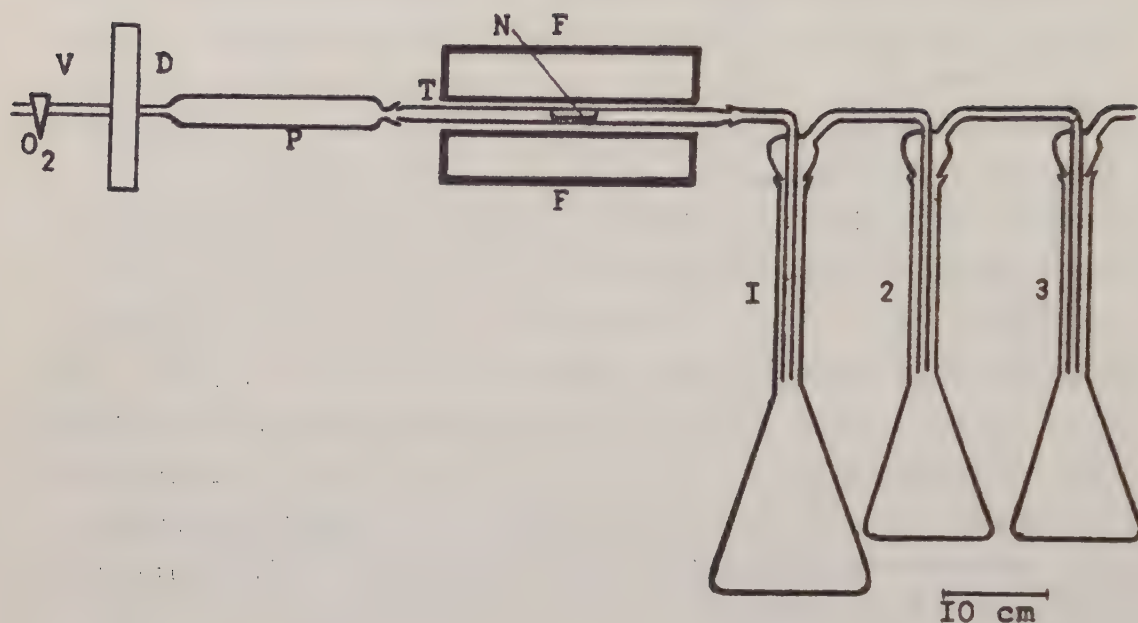
Le soufre présent dans un sulfure métallique peut être transformé, par voie sèche ou par voie humide en ion sulfate puis dosé à l'état de sulfate de baryum

2-2-1-1 - Procédé par voie sèche

Lors du grillage d'un sulfure métallique effectué en atmosphère oxydante, la totalité du soufre est convertie en deux oxydes de soufre volatils : SO_2 et SO_3 . Le résidu est alors constitué par de l'oxyde métallique. Par absorption dans l'eau de ces gaz de combustion puis oxydation de l'acide sulfureux, on aboutit à une solution aqueuse renfermant tout le soufre à l'état de sulfate.

Un certain nombre de précautions doivent être prises pour obtenir une bonne précision lors d'un tel dosage. Il importe d'une part d'effectuer la calcination à une température suffisamment haute pour détruire les sulfates qui risquent de se former au cours de cette calcination et d'autre part de recueillir quantitativement les gaz de combustion. Si l'anhydride sulfureux se dissout très rapidement dans l'eau, l'anhydride sulfurique, par contre, est absorbé beaucoup plus lentement, du fait qu'il se présente souvent sous forme d'un brouillard qui est "mouillé" très difficilement. Il est évident qu'une calcination incomplète et une mauvaise absorption des gaz de combustion contribuent à fournir des dosages de soufre entachés d'une erreur par défaut.

C'est en tenant compte de ces impératifs que nous avons adopté l'appareillage décrit dans la figure 2. Il comporte essentiellement deux parties. Dans un four, F, la combustion du sulfure disposé dans une nacelle de platine, N, placée à l'intérieur d'un tube de silice T est effectuée à $1\ 000^{\circ}\text{C}$ sous un faible courant d'oxygène dont le débit est réglé par la vanne V et repéré par le débitmètre D. Les gaz provenant de la combustion sont recueillis dans une série de trois absorbeurs possédant une forme spéciale permettant une absorption lente et offrant une grande surface de contact entre les réactifs. Au cours du grillage, un brouillard intense constitué par les vapeurs de SO_2 et SO_3 se rassemble sur le fond du premier absorbeur où se trouve une solution d'eau oxygénée destinée à oxyder l'anhydride sulfureux. Une partie infime de ce brouillard remonte le long du col de ce



Echelle 14/100.

Figure 2

- V : Vanne-pointeau
- D : Débimètre
- P : Tube desséchant (P_2O_5)
- T : Tube en quartz
- F : Four électrique ouvrant
- N : Nacelle en platine
- 1, 2, 3 : Absorbeurs.

premier absorbeur et passe dans le second. Le troisième absorbeur constitue surtout une garde de sécurité qui, pour un débit bien réglé de gaz ne doit capter que

des traces très faibles de sulfate. Au bout d'un certain temps de contact tous les gaz de combustion sont ainsi transformés quantitativement en acide sulfurique.

La détermination analytique du soufre par ce procédé se ramène donc à deux opérations : la calcination du sulfure métallique puis le dosage des ions sulfates provenant des gaz de combustion. Nous avons généralement effectué le grillage à $1\,000^{\circ}\text{C}$ sur des quantités de substances renfermant environ 3 millimoles de soufre avec un débit d'oxygène de 1,5 l/h. Nous avons adopté une durée de grillage de huit heures afin d'aboutir à une absorption complète des gaz de combustion et à un grillage total du sulfure. Les solutions absorbantes jointes aux eaux de rinçage des trois absorbeurs conduisaient finalement à 1 litre de solution $3 \cdot 10^{-3}$ M d'acide sulfurique. Sur une partie aliquote nous avons effectué un dosage volumétrique des ions sulfate (IO). Une quantité connue d'ions Ba^{2+} était additionnée à la prise ; l'excès est déterminé par complexométrie au moyen de l'EDTA en utilisant une méthode potentiométrique (71). La présence d'eau oxygénée dans la solution à doser étant à éviter nous détruisions l'excès de cet oxydant après addition des ions Ba^{2+} par évaporation à sec, puis on reprenait par de l'eau avant d'effectuer l'analyse complexométrique.

2-2-1-2 - Procédé par voie humide

Par action du brome (I3) (83) ou du bromate (60) en milieu acide, un sulfure peut être oxydé totalement en sulfate. Il importe ensuite de doser cet anion, c'est à dire d'effectuer une précipitation du sulfate de baryum en présence

des ions métalliques présents dans le sulfure examiné. Dans certains cas ces ions métalliques s'adsorbent sur le précipité de sulfate de baryum et peuvent conduire à des dosages de soufre entachés d'une erreur par excès.

Nos déterminations analytiques ont été effectuées sur des échantillons finement broyés correspondant à des prises de 500 mg environ. L'attaque par une solution saturée de bromate de potassium était poursuivie pendant deux heures à la température ambiante, puis terminée à chaud en milieu acide. Au cours de cette réaction, les métaux présents dans le sulfure envisagé étaient oxydés à leur valence supérieure.

Afin de limiter au maximum l'adsorption des ions métalliques sur le sulfate de baryum nous avons été contraints de prendre un certain nombre de précautions dans le cas des sulfures de chrome notamment. Les ions bichromate étaient réduits en ions chrome (III) par ébullition de deux heures avec de l'alcool. La précipitation du sulfate de baryum a été réalisée en additionnant goutte à goutte une solution de chlorure de baryum à un grand volume (500 ml) de la solution renfermant les ions sulfate. Le précipité était maintenu ensuite 12 heures à 50° C environ au contact de la solution-mère ; puis il était filtré et lavé soigneusement avant la calcination.

En définitive ces deux méthodes permettent un dosage du soufre sur les sulfures examinés au cours de notre travail avec une précision voisine de 1 %. C'est en considérant les caractéristiques de chacune d'elles et le pro-

blème particulier posé par l'analyse d'un sulfure métallique qu'il importe de choisir entre ces deux méthodes.

Il est bien évident que le grillage représente une voie rapide puisqu'elle s'affranchit d'un dosage gravimétrique correspondant toujours à une opération longue et fastidieuse particulièrement dans le cas où des ions métalliques peuvent interférer. Enfin le résidu de calcination est constitué par l'oxyde du métal présent dans le sulfure dont la pesée constitue un mode de dosage précis. La méthode comporte donc simultanément un dosage et une séparation.

Cependant, tous les sulfures métalliques envisagés dans ce Mémoire ne sont pas justiciables de cette analyse par grillage. Les produits renfermant des métaux alcalins aboutissent lors de la calcination à des sulfates très stables. Au cours de cette calcination certains oxydes métalliques comme celui de mercure peuvent être volatilisés et entraînés dans les absorbeurs ; le dosage complexométrique de l'ion sulfate devient donc impossible. C'est à ces derniers cas que nous avons appliqué la méthode par voie humide.

2-2-2 - Déterminations des éléments métalliques

Dans le cas d'un sulfure simple renfermant du chrome seulement, la détermination de ce métal était effectuée facilement ; par contre quelques problèmes analytiques se sont posés à propos de l'élément métallique auquel le chrome était combiné dans les sulfures mixtes et dans les solutions solides. Un certain nombre de méthodes ont du être envisagées pour doser ces différents métaux représentés par le

vanadium ou un métal bivalent tel que le fer, cobalt, nickel zinc, cadmium, mercure et manganèse ou un métal monovalent tel que le lithium, le sodium, le potassium et l'argent.

D'une manière générale, un sulfure mixte soumis à une calcination à l'air effectuée dans certaines conditions conduit à un mélange d'oxydes métalliques ou à un oxyde mixte, dont la gravimétrie permet une évaluation des deux métaux, si on connaît par ailleurs la proportion de chacun d'eux. Un tel rapport peut être déterminé plus aisément sur le sel organique ou minéral soumis à la sulfuration puisque cette combinaison est souvent plus facile à mettre en solution que le sulfure lui-même. Nos analyses chimiques ont donc été réalisées à la fois sur les sels organiques ou minéraux soumis à la sulfuration et sur les différents sulfures obtenus.

Il est bien évident que cette méthode de dosage ne reste valable que dans les conditions où la sulfuration n'entraîne pas une volatilisation partielle d'un des éléments métalliques, nous avons donc vérifié qu'un tel phénomène n'était pas à redouter dans nos expériences.

Dans certains cas particuliers, une telle technique analytique n'est plus applicable. Les sulfures mixtes renfermant des métaux alcalins, conduisent par grillage à des sulfates très stables ; tandis que certains oxydes métalliques tels que HgO peuvent se volatiliser partiellement au cours de la calcination du sulfure mixte. L'analyse de tels produits a donc nécessité une mise au point particulière.

2-2-2-1 - Détermination du rapport $\frac{\text{chrome}}{\text{autre métal}}$
dans les composés de départ

Les composés de départ étaient constitués essentiellement par des sels d'anions complexes de chrome (III), des bichromates d'ions métalliques complexes ou des coprécipités d'oxydes hydratés renfermant du chrome (III). La plupart de ces combinaisons étaient soit directement solubles dans l'eau, soit attaquées facilement par des solutions légèrement acides. Le dosage volumétrique des différents éléments métalliques a pu donc être envisagé.

La réduction par les sels ferreux des bichromates (I7) des ions métalliques complexés par la pyridine pouvait être appliquée directement. Les métaux et la pyridine ne causant aucune interférence, la précision sur la détermination du chrome était estimée à 0,5 %.

La méthode n'était pas applicable directement aux autres composés de départ puisque le chrome s'y trouve engagé à l'état III. Notre premier soin a donc été d'oxyder ce métal par le persulfate en présence d'argent comme catalyseur (I8) avant d'effectuer le dosage par oxydo-réduction. Au cours de l'oxydation les ions oxalate et ^{vanadyle} manganoux éventuellement présents étaient oxydés respectivement en gaz carbonique, vanadate et permanganate. Ces deux derniers composés réagissaient avec les sels ferreux de la même façon que le chrome VI, si bien que le dosage conduisait à la somme des métaux présents. Dans le cas du vanadium nous lui avons appliqué la méthode d'oxydation sélective décrite par DUCRET (29) qui permet de doser ce métal et, par

différence d'évaluer le pourcentage de chrome. Dans le cas du manganèse, le chrome était également obtenu par différence après dosage du manganèse par une méthode complexométrique exposée plus loin. Signalons également que le fer a pu être dosé en présence de chrome par une méthode oxydo-réductrice déjà décrite (19).

Les métaux bivalents, Mn, Co, Ni, Zn, Cd et Hg présents dans les bichromates et les sels d'anions complexes de chrome III ont été dosés par complexométrie au moyen de l'EDTA. Le chrome sous forme anionique (bichromate ou anion complexe organique stable) se trouvait de ce fait spontanément "masqué" à l'action de l'argent chélatant (34). La difficulté d'observer un virage dans ces solutions fortement colorées nous obligeait à employer une méthode potentiométrique à intensité nulle. L'usage d'un "indicateur ampérométrique" (79) nous a permis de disposer d'une électrode dont le potentiel "répondait" indirectement à la concentration en ions métalliques bivalents. Le tableau IV indique les conditions (71) exactes dans lesquelles nous avons opéré.

La détermination de l'argent a pu être effectuée en suivant par potentiométrie (52) (53) la précipitation du chlorure d'argent. Cette méthode est applicable en présence de chrome avec une précision voisine de 0,5 %.

En définitive toutes ces déterminations analytiques nous ont permis de fixer un rapport entre les différents métaux présents dans le composé de départ que nous avons soumis à la sulfuration.

TABLEAU IV

Conditions de dosage par l'E.D.T.A. des métaux de transition		
Métal	pH	Tampon
Mn	4-5	A
Co	9-10	B
Ni ⁺	9-10	B
Zn	4-5 ou 9-10	A ou B
Cd	4-5	A
Hg	4-5	A
⁺ Dosage en retour A : Acide Acétique M Acétate de Sodium M B : Perchlorate d'Ammonium M Ammoniaque M		

2-2-2-2 - Analyse par calcination des sulfures simples, mixtes et des solutions solides

Il est bien connu (83) que les sulfures et notamment ceux de chrome (15) conduisent par calcination à des oxydes métalliques.

Les différents sulfures simples envisagés dans ce Mémoire ont été dosés par gravimétrie du sesquioxyde, Cr_2O_3 , résultant

d'un grillage à l'air réalisé à 1 000° C. Nous avons estimé ainsi la teneur en chrome avec une précision au moins égale à 1 %.

Selon la nature des métaux présents dans le sulfure mixte ou dans la solution solide de sulfures, le résidu de pyrolyse était constitué soit par un mélange d'oxydes soit par un oxyde métallique mixte. Ainsi on parvenait à de l'hémipentaoxyde, V_2O_5 , du sesquioxyde, Cr_2O_3 , et du vanadate de chrome $CrVO_4$ en proportions variables par calcination d'une solution solide de sulfures renfermant du chrome et du vanadium. Au cours de cette opération, il importait de ne pas dépasser la température de 600° C afin de ne pas dissocier l'oxyde V_2O_5 . Comme CARTIER, TUDO et TRIDOT (15) l'avaient déjà signalé nous avons remarqué que les thiochromites chauffés à l'air se décomposent totalement à 1 000° C en donnant des chromites. Enfin, les sulfures mixtes composés de chrome et de fer conduisent à une solution solide des sesquioxydes de chrome et de fer.

Le rapport existant entre les proportions des deux métaux ayant été déterminé au préalable, la gravimétrie précise des oxydes résultant de la calcination du sulfure mixte conduisait ainsi à une détermination des teneurs en éléments métalliques du sulfure mixte. La précision a pu être estimée à 1-2 %.

Ainsi, les différentes méthodes présentées ici, nous ont permis de déterminer la composition des sulfures simples, mixtes ou en solution solide que nous avons préparés, à l'exclusion des thiochromites alcalins dont le métal est difficile à doser.

Cependant, par modification du montage servant à la détermination du soufre par voie sèche, nous avons pu évaluer le pourcentage de métal alcalin gravimétriquement avec une bonne précision (1-2 %). En effectuant en effet le grillage à 800° C sous un courant d'azote chargé de vapeur d'eau et de gaz chlorhydrique par babottage dans une solution d'acide 12 N, le résidu est constitué uniquement de chlorure alcalin et d'oxyde de chrome (il n'y a pas formation de chlorure de chromyle). Après pesée de ce résidu, un traitement par l'acide sulfurique suivi d'un chauffage à l'air à 450° C conduit à un mélange de sulfate alcalin et d'oxyde de chrome. Ces deux traitements permettent d'établir deux équations à partir desquelles il est facile de calculer le pourcentage de métal alcalin puis celui du chrome. La détermination du soufre se fait sur une autre prise d'essai par la méthode de voie humide.

CHAPITRE II

SULFURES SIMPLES DE CHROME

Avec ce deuxième chapitre commence l'exposé de nos résultats. Il est relatif à l'obtention et l'examen des sulfures simples de chrome résultant soit de la pyrolyse d'une combinaison du chrome effectuée en atmosphère sulfurante, soit de l'élimination contrôlée du soufre d'un sulfure "supérieur".

Avant de préciser nos conditions expérimentales et de décrire nos propres expériences, nous avons jugé utile de rassembler les caractéristiques des différentes phases que présente le système chrome-soufre et d'indiquer brièvement comment on les obtient habituellement. Enfin le choix du composé de départ qui doit être soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré sera également discuté.

I - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

I - I - STRUCTURES CRISTALLINES DES DIFFERENTS SULFURES DE CHROME.

Selon des études récentes (20) (32) (41), les sulfures métalliques peuvent être considérés comme un assemblage aussi compact que possible des atomes volumineux de soufre à l'intérieur duquel peuvent se loger des atomes métalliques plus petits, sur des sites octaédriques principalement. La composition du sulfure envisagé, sa structure cristalline dépendront en définitive du degré d'occupation de ces sites cristallographiques par les atomes métalliques. Lorsqu'on sort progressivement certain d'entre eux de cet empilement, la phase peut demeurer homogène dans un certain domaine de composition moyennant une légère déformation du réseau cristallin puis se transformer en une phase adjacente lorsque la déformation plus importante provoque un changement de système cristallin. Pour une même composition ou des compositions très voisines, la répartition des atomes métalliques peut être ordonnée ou désordonnée dans différents plans cristallographiques ; il importe donc d'envisager des surstructures dans le cas où un certain ordre s'établit dans la distribution des atomes métalliques.

Il n'est donc pas étonnant de retrouver à propos des sulfures de chrome toutes ces caractéristiques propres aux divers chalcogénides des éléments de transition (20) (32) (48).

Dans le tableau V sont indiqués les domaines d'homogénéité et les systèmes cristallins des diverses phases dont l'existence est généralement admise à la suite des nombreuses recherches relatives au système chrome-soufre (40) (48) (47). Ces systèmes cristallins peuvent être considérés comme les résultats d'une série de déformations plus ou moins importantes appliquées à des arrangements atomiques répondant à une symétrie hexagonale. Ainsi les réseaux monocliniques des deux sulfures CrS et Cr_3S_4 résulteraient d'une déformation appliquée à un réseau hexagonal du type NiAs ; dans cette symétrie monoclinique, la répartition des atomes de chrome serait ordonnée dans le cas de Cr_3S_4 (5) et désordonnée dans le cas de CrS (47). Selon JELLINEK (47) les phases trigonales, Cr_2S_3 , Cr_5S_6 et Cr_7S_8 correspondraient à une structure intermédiaire entre celle d'une phase NiAs et celle d'une phase CdI_2 .

En considérant les différents sulfures de chrome comme le résultat d'une transformation continue de structure dans un domaine de composition dont les limites seraient comprises entre CrS et Cr_2S_3 , HARALDSEN (41) a pu établir une certaine filiation entre ces différents produits. Si une telle représentation peut paraître quelque peu simpliste, du moins a-t-elle le mérite de mettre en évidence les analogies qui peuvent exister entre ces phases. On conçoit donc qu'il soit nécessaire de disposer de phase pure pour déterminer sa structure et certaines de ses propriétés avec suffisamment de précision. Or, du fait de leur analogie soulignée par HARALDSEN, de telles phases seront rarement exemptes de phases adjacentes, lorsqu'on les prépare suivant

TABLEAU V

Phases du système Cr - S selon JELLINEK (47)					
Phase	système cristallin	Domaine d'homogénéité de la phase			
		Limite inférieure		Limite supérieure	
		Composition	Paramètres	Composition	Paramètres
CrS	Monoclinique	$\text{Cr}_{1,03}\text{S}$	$a = 3,826 \text{ \AA}$ $b = 5,913 \text{ \AA}$ $c = 6,089 \text{ \AA}$ $\beta = 101^\circ 36'$	$\text{Cr}_{1,03}\text{S}$	$a = 3,826 \text{ \AA}$ $b = 5,913 \text{ \AA}$ $c = 6,089 \text{ \AA}$ $\beta = 101^\circ 36'$
Cr_7S_8	Trigonal	$\text{Cr}_{0,88}\text{S}$	$a = 3,464 \text{ \AA}$ $c = 5,763 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{0,87}\text{S}$	$a = 3,459 \text{ \AA}$ $c = 5,761 \text{ \AA}$
Cr_5S_6	Trigonal	$\text{Cr}_{0,85}\text{S}$	$a = 5,982 \text{ \AA}$ $c = 11,509 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{0,85}\text{S}$	$a = 5,982 \text{ \AA}$ $c = 11,509 \text{ \AA}$
Cr_3S_4	Monoclinique	$\text{Cr}_{0,79}\text{S}$	$a = 5,973 \text{ \AA}$ $b = 3,432 \text{ \AA}$ $c = 11,361 \text{ \AA}$ $\beta = 91^\circ 9'$	$\text{Cr}_{0,76}\text{S}$	$a = 5,960 \text{ \AA}$ $b = 3,427 \text{ \AA}$ $c = 11,253 \text{ \AA}$ $\beta = 91^\circ 38'$
$\text{Cr}_2\text{S}_3\text{T}$	Trigonal	$\text{Cr}_{0,69}\text{S}$	$a = 5,939 \text{ \AA}$ $c = 11,192 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{0,69}\text{S}$	$a = 5,943 \text{ \AA}$ $c = 11,171 \text{ \AA}$
$\text{Cr}_2\text{S}_3\text{R}$	Rhomboédrique	$\text{Cr}_{0,67}\text{S}$	$a = 5,937 \text{ \AA}$ $c = 16,698 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{0,67}\text{S}$	$a = 5,939 \text{ \AA}$ $c = 16,65 \text{ \AA}$

les techniques habituelles. C'est précisément pour cette raison que la structure et les propriétés de certains sulfures de chrome n'avaient pu être élucidées jusqu'à maintenant.

1 - 2 - METHODES D'OBTENTION DES SULFURES DE CHROME.

Parmi les nombreuses possibilités envisagées pour fabriquer des sulfures métalliques nous examinerons seulement les trois procédés les plus couramment mis en oeuvre :

I - La réaction directe du soufre sur le métal.

2 - La réaction d'un gaz sulfuré (H_2S , CS_2 etc...) sur le métal ou ses combinaisons.

3 - La désulfuration contrôlée d'un sulfure "supérieur" par des chauffages réalisés dans des conditions variées. (atmosphère - température etc...).

Certaines préparations anciennes ou d'autres réactions d'un emploi limité permettent également de préparer des sulfures de chrome ; nous les avons rappelées dans les tableaux VI et VII.

1-2-1 - Union des éléments

Une technique appelée quelquefois "Méthode Céramique" utilisée en particulier par les cristallographes qui désirent préparer des sulfures métalliques bien cristallisés consiste à faire réagir entre elles des proportions convenables de

TABLEAU VI

<i>Obtention de Cr_2S_3 par fusion avec un élément soufré</i>			
Agent sulfurant fondu	Composé de chrome	Auteur	Réf.
Soufre	sesquioxyde	BERZELIUS	(6)
Soufre	trichlorure de chrome	LASSAIGNE	(56)
Sulfure de potassium	sesquioxyde	BERZELIUS	(6)

TABLEAU VII

<i>Obtention d'un sulfure de chrome par décomposition d'un sulfure mixte par un acide numéral.</i>				
Sulfure mixte	Acide	Composé obtenu	Auteur	Réf.
$NaCrS_2$	HCl	Cr_2S_3	SCHNEIDER	(78)
$CrAl_2S_4$	HNO_3	CrS	HOUDARD	(46)
			FLAHAUT	(33)

soufre et de métal (5) (20) (30) (32) (39) (40) (41) (47) (48) (50) (91) (92) (93). Si l'on veut alors que la réaction entre ces éléments soit complète il importe d'effectuer des chauffages prolongés à des températures voisines de 1 000° C

pendant des durées atteignant souvent plusieurs jours. De plus ces chauffages doivent être entrecoupés de broyages destinés à homogénéiser la masse réactionnelle.

Du fait de la sensibilité vis à vis de l'oxygène des éléments mis en jeu et du sulfure formé, de tels traitements thermiques doivent être effectués en l'absence d'air. Ils sont en général pratiqués dans des ampoules de silice qui sont scellées après avoir fait le vide. Lors d'un chauffage trop rapide du mélange initial dans un tel récipient clos, la vaporisation du soufre qui n'a pas encore réagi conduit à une augmentation de pression telle que l'explosion de l'enceinte réactionnelle est à redouter.

Au cours de ces chauffages prolongés à des températures relativement élevées, si la perte d'un des éléments, le soufre en particulier, n'est pas à craindre puisque l'opération est effectuée en vase clos, par contre il faut envisager les risques de pollution du produit final provenant en particulier de l'attaque des parois de silice par le métal ou le sulfure.

Enfin un tel mode de préparation conduit souvent à un mélange de phases de compositions voisines, qui, en raison des températures élevées mises en oeuvre sont bien cristallisées et peu enclines à réagir entre elles pour former un réseau homogène de phase pure. C'est pour cette raison que les sulfures de chrome Cr_2S_3 et Cr_7S_8 obtenus par cette voie sont généralement polyphasés : Cr_2S_3 est un mélange de phase triangulaire et rhomboédrique et Cr_7S_8 contient comme impuretés les sulfures CrS et Cr_5S_6 .

1-2-2 - Action d'un gaz sulfuré sur le métal ou ses combinaisons

Une grande variété de sulfures métalliques résultent de l'action d'un gaz renfermant du soufre tel que l'hydrogène sulfuré ou le sulfure de carbone soit sur une combinaison métallique, soit sur le métal lui-même.

Si la réaction avec le métal débute à des températures relativement basses (500° C environ), elle est souvent incomplète dans ces conditions, par suite de la formation autour du grain métallique d'une couche de sulfure imperméable au gaz sulfurant. La préparation d'une phase pure nécessite alors des chauffages à des températures plus élevées entrecoupés de broyages destinés à homogénéiser la masse réactionnelle. Dans cette réaction, le métal doit être engagé sous une forme pulvérulente afin d'augmenter au maximum la surface de contact entre les réactifs. Les difficultés que l'on éprouve à préparer des poudres métalliques de grande pureté, notamment dans le cas des éléments de transition, font perdre une partie des avantages d'une telle méthode. A l'heure actuelle, cette réaction sert principalement à étudier les mécanismes de formation des sulfures métalliques à la surface du métal soumis à l'action corrosive d'un gaz sulfurant (26).

Des sels minéraux et organiques ou leurs résidus de thermolyse réagissent à des températures inférieures à 1 000° C avec de l'hydrogène sulfuré ou du sulfure de carbone. Parmi les combinaisons les plus couramment envisagées nous citerons les oxydes, les chlorures, les sulfates, les oxalates et les formiates (24) (27) (28) (32) (61) (83).

Récemment TUDO (83) a montré tout le profit que l'on pouvait tirer de la pyrolyse du sulfate de vanadyle réalisée dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré pour préparer des sulfures de vanadium. Jusqu'à maintenant, il ne semble pas que cette réaction ait été envisagée pour obtenir des sulfures de chrome, du moins à notre connaissance. Mises à part quelques études anciennes rappelées dans le tableau VIII qu'il importait de reprendre, seuls LAPIUYE et ABELLO (54) signalent l'obtention du sulfure Cr_2S_3 , par traitement de sulfate de chrome (III) par de l'hydrogène sulfuré à une température atteignant 950°C . Cependant l'examen de ce chalcogénide, considéré uniquement comme un intermédiaire dans la préparation de thiospinelles ne semble pas avoir retenu l'attention de ces auteurs.

1-2-3 - Désulfuration d'un sulfure "supérieur"

L'élimination progressive et contrôlée d'une partie du soufre contenue dans un sulfure "supérieur" peut être envisagée pour préparer des sulfures moins riches dénommés alors sulfures "inférieurs". De telles opérations sont réalisées en portant le sulfure à une température convenablement choisie dans une atmosphère inerte ou réductrice, ou bien encore sous vide.

Un certain nombre de sulfures de vanadium (83) de terres rares (32) préparés ainsi illustrent les possibilités d'une méthode qui ne semble pas avoir retenue toute l'attention qu'elle mérite. Quant aux composés du chrome, seuls MOISSAN (65) et WEDEKIND (86) avaient signalé que le sulfure Cr_2S_3 pouvait évoluer vers le sulfure de composition CrS lors d'un traitement effectué à $1\ 000^\circ \text{C}$ dans un courant d'hydrogène.

TABLEAU VIII

Obtention des sulfures de chrome par action d'un gaz sulfuré sur le métal ou ses combinaisons.				
Gaz sulfuré	Produits traités	Sulfures obtenus	Auteurs	Réf.
H_2S	sesquioxyde	Cr_2S_3	HARTEN	(42)
			MOISSAN	(65)
			HERTEL et VON HOLT	(43)
H_2S	trichlorure	CrS	MOISSAN	(65)
		Cr_2S_3	LIEBIG	(57)
			HARTEN	(42)
H_2S	oxalate de chrome	CrS	MOISSAN	(65)
H_2S	chrome	CrS	MOURLOT	(66)
CS_2	sesquioxyde	Cr_2S_3	ROSE	(72)
CS_2	chromate ou bichromate de potassium	Cr_2S_3	MULLER	(67)
			FELLENBERG	(31)
			SCHAFARIK	(77)
CS_2	chrome	Cr_2S_3	GAUTIER et HALLOPEAU	(35)

1 - 3 - CHOIX DU COMPOSE DE DEPART SOUMIS A LA SULFURATION.

Les résultats du traitement par l'hydrogène sulfuré d'une combinaison métallique dépendront en grande partie de la nature de cette combinaison. Sans prétendre examiner le mécanisme de sulfuration mis en oeuvre au cours de notre travail, nous avons jugé utile de rassembler les conclusions de certaines recherches faisant appel à des réactions similaires. C'est précisément en nous basant sur ces données bibliographiques que nous pourrions motiver le choix que nous avons effectué parmi les sels de chrome qui pouvaient être envisagés.

Afin d'aboutir à une réaction complète entre un gaz et un solide, il importe de disposer de phases réactives et de conserver cette réactivité tout au long de l'opération. La thermolyse de certains sels minéraux ou organiques renfermant dans leur composition le ou les éléments qui doivent se combiner avec le gaz, conduit en général à un résidu possédant une mauvaise organisation cristalline lui conférant une réactivité qui disparaît peu à peu par suite de la cristallisation provoquée par le chauffage. On conçoit également que la réactivité est d'autant plus grande que la phase est plus désorganisée, c'est à dire qu'elle a été obtenue à plus basse température.

Un certain nombre de recherches (22) (74) (75) effectuées dans notre Laboratoire ont déjà montré que, grâce à leur réactivité, des oxydes métalliques réagissent à des températures ne dépassant pas 1 000° C avec le méthane ou l'ammoniac pour donner non seulement des carbures ou des nitrures métalliques simples mais aussi des solutions solides de ces

phases réfractaires. Des composés nouveaux tels que des oxynitrures de chrome ont pu être préparés par ROUBIN (74) en faisant agir de l'ammoniac sur un oxyde encore mal organisé à des températures inférieures à 800° C. Lorsqu'une telle phase perd sa réactivité sous l'effet d'une élévation de température, les proportions d'azote fixé deviennent moins importantes et du sesquioxyde Cr_2O_3 apparaît dans les résidus. Rappelons également que grâce à la réactivité d'un mélange d'oxydes "amorphes" $\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4$, PANNETIER, COURTINE et PERRAUDIN (68) ont pu obtenir par une oxydation effectuée à une température inférieure à 400 ° C du chromate de magnésium : MgCrO_4 .

On conçoit donc tout l'intérêt que nous aurons à soumettre à l'action de l'hydrogène sulfuré une phase réactive provenant de la thermolyse d'une combinaison du chrome. Nous n'avons évidemment pas choisi l'oxyde, Cr_2O_3 , ni le chlorure, CrCl_3 , qui sont des produits trop bien cristallisés. Parmi les nombreux sels minéraux ou organiques du chrome susceptibles de se décomposer, notre choix s'est porté sur une série de combinaisons faciles à préparer et dont les températures de décomposition sont nettement différentes. Il était en effet intéressant de savoir si la sulfuration serait d'autant plus complète et facile à réaliser que la température de thermolyse de la combinaison envisagée serait plus basse.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons vu que le "squelette" d'un sulfure de chrome était constitué par un assemblage compact d'atomes de soufre dont les sites octaédriques étaient occupés en partie par du chrome. Une telle disposition présente autant de sites octaédriques qu'il y a d'atomes de soufre par maille. On comprend alors tout l'intérêt de la notation symbolique du type Cr_xS adoptée par les cristallographes dans laquelle la valeur de x fournit immédiatement le degré d'occupation de ces cavités octaédriques par les atomes de chrome.

Pour notre part, le but essentiel de notre travail étant de préparer des sulfures à partir d'un composé de chrome, nous avons préféré adopter la notation CrS_y qui permet d'évaluer la quantité de soufre fixé par atome de chrome. Le tableau IX indique la correspondance des deux systèmes de notation.

Nous étudierons tout d'abord la pyrolyse en atmosphère d'hydrogène sulfuré de différents composés de chrome, puis nous indiquerons ensuite les différentes étapes de la réduction des phases sulfurées au cours de leur traitement par l'hydrogène.

2-1 - Obtention du sulfure Cr_2S_3 par sulfuration

2-1-1 - Conditions de la sulfuration

En vue d'obtenir un sulfure de chrome pur, nous avons recherché

TABLEAU IX

Phase	Composition de la phase	Domaine d'homogénéité
Cr_2S_3 rhomb.	$\text{Cr}_{0,67}\text{S}$ ou $\text{CrS}_{\text{I},49}$	(étroit) $\text{CrS}_{\text{I},49}$
Cr_2S_3 trig.	$\text{Cr}_{0,69}\text{S}$ ou $\text{CrS}_{\text{I},44}$	(étroit) $\text{CrS}_{\text{I},44}$
Cr_3S_4	$\text{Cr}_{0,75}\text{S}$ ou $\text{CrS}_{\text{I},33}$	$\text{CrS}_{\text{I},32}$ à $\text{CrS}_{\text{I},27}$
Cr_5S_6	$\text{Cr}_{0,85}\text{S}$ ou $\text{CrS}_{\text{I},20}$	$\text{CrS}_{\text{I},18}$
Cr_7S_8	$\text{Cr}_{0,87}\text{S}$ ou $\text{CrS}_{\text{I},14}$	$\text{CrS}_{\text{I},15}$ à $\text{CrS}_{\text{I},14}$
CrS	$\text{Cr}_{\text{I},03}\text{S}$ ou $\text{CrS}_{0,97}$	(étroit) $\text{Cr}_{\text{I},03}\text{S}$

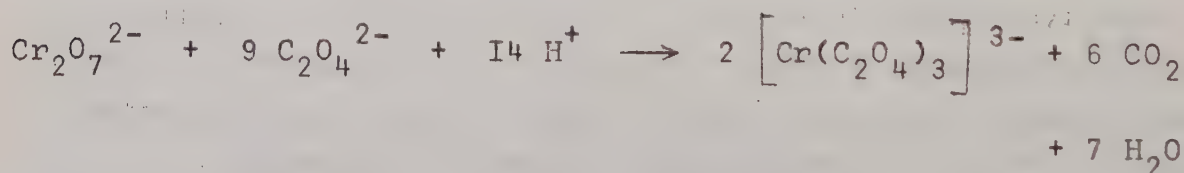
des sels de chrome dont le seul métal présent dans le résidu de pyrolyse était le chrome. Notre choix s'est limité à quelques composés faciles à préparer correspondant à des températures de décomposition pas trop élevées comprises entre 200 et 800° C. Ces composés étaient les suivants :

- bichromate d'ammonium (200° C) (I4)
- trioxalato chromate III d'ammonium (300-400° C) (69)
- anhydride chromique (400-500° C) (58)
- sulfate de chrome III (600° C)
- oxyde hydraté de chrome III

Nous avons indiqué entre parenthèses les températures de décom-

position à l'air de ces composés. Dans le cas de l'oxyde hydraté de chrome III, la déshydratation au cours d'une montée régulière de température de 150° C/heure est terminée à 800° C. L'influence du régime de chauffe est prépondérante sur la vitesse de déshydratation. Remarquons en outre que la présence d'un réducteur comme l'hydrogène sulfuré dans l'atmosphère où s'effectue la pyrolyse contribue à abaisser la température de décomposition, surtout dans le cas de composés de chrome VI.

Le bichromate d'ammonium, l'acide hydrique chromique et le sulfate de chrome III que nous avons utilisés étaient des sels PROLABO (RP). La préparation de l'oxyde hydraté à partir d'un sel de chrome en solution que l'on précipite par l'ammoniaque ne présente pas de difficultés. Insistons cependant sur la nécessité de laver correctement le précipité. Enfin le complexe organique trioxalato chromate III d'ammonium a été obtenu en s'inspirant de la méthode proposée par BAILAR et JONES (4) basée sur la réduction de l'ion bichromate par l'ion oxalate :



Nos différents composés de départ, répartis en couche mince dans une nacelle, étaient soumis à un chauffage progressif (150° C/h en général) jusqu'à des températures pouvant atteindre 1 000° C, sous courant d'hydrogène sulfuré, mélangé dans certains cas à de l'hydrogène. Le traitement de sulfuration était maintenu pendant 8 heures à la température choisie puis l'échantillon était refroidi rapidement en sor-

tant le tube laboratoire du four tout en maintenant le courant d'hydrogène sulfuré.

De telles conditions opératoires ont été adoptées pour aboutir à des résultats aussi reproductibles que possibles. N'ayant pas approfondi la cinétique de la sulfuration nous ne pouvons prétendre que ces conditions étaient les meilleures et nous avons parfaitement conscience que la durée de la sulfuration par exemple, pourrait être réduite de façon sensible. Par contre, il importait de conserver la réactivité du résidu de pyrolyse et d'augmenter au maximum le contact entre les réactifs ; ces deux exigences nous ont conduit d'une part à travailler sur des quantités peu importantes de produit de départ de manière à pouvoir les répartir en couche mince dans la nacelle, et d'autre part à effectuer une décomposition très progressive du sel de départ afin que la sulfuration puisse s'effectuer en même temps que la pyrolyse.

2-1-2 - Examen du sulfure obtenu

2-1-2-1 - Résultats de l'analyse chimique

L'examen des différents résidus de sulfuration montre que des proportions importantes de soufre se fixent à des températures bien inférieures à 500° C. Cependant le produit obtenu à 400° C est très instable, il s'oxyde dès la température ambiante en donnant un abondant dégagement d'anhydride sulfureux ; un tel produit n'est donc pas justiciable de déterminations analytiques précises.

Par contre si nous poursuivons l'action de l'hydrogène sulfuré

pendant une période de 8 heures, nous parvenons à un résidu plus stable à des températures voisines de 500° C. Les résultats de nos analyses chimiques, dont les plus significatifs sont rassemblés dans le Tableau X montrent que la sulfuration devient complète à 450° C dans la plupart des cas

TABLEAU X

Produit de départ	Température d'obtention	Analyse		Formule chimique
		% Cr	% S	
Oxyde de chrome III hydraté	450°	50,4	49,6	$\text{CrS}_{\text{I},60}$
Anhydride chromique	450°	50,5	49,4	$\text{CrS}_{\text{I},59}$
Bichromate d'ammonium	450°	50,5	49,3	$\text{CrS}_{\text{I},59}$
Sulfate de chrome III nonahydraté	700°	51,6	48,2	$\text{CrS}_{\text{I},52}$

excepté dans celui où le composé de départ est constitué par du sulfate de chrome (III) qui se décompose à plus haute température ; il est nécessaire alors d'opérer à 700° C pour aboutir à un sulfure exempt d'oxyde.

C'est finalement à un résidu de composition voisine de celle du sesquisulfure Cr_2S_3 , en général $\text{CrS}_{\text{I},60}$, que nous aboutissons en traitant par l'hydrogène sulfuré les différentes combinaisons de départ envisagées. Il importe de souligner que cet écart de composition est dû à la présence de soufre libre dans le résidu de sulfuration puisque cet élément peut être extrait par lavage au sulfure de carbone. La composition du sulfure métallique obtenu à basse température passe alors de $\text{CrS}_{\text{I},60}$ à $\text{CrS}_{\text{I},50}$. Par ailleurs lorsqu'on ajoute de l'hydrogène dans l'hydrogène sulfuré on peut limiter la dissociation de ce composé et, dans ces conditions, la composition du résidu de sulfuration tend vers celle du sesquisulfure : $\text{CrS}_{\text{I},50}$. Enfin comme en témoignent nos résultats analytiques rassemblés dans le Tableau XI, le sulfure obtenu contient d'autant moins de soufre non combiné que la température de sulfuration de l'oxalate complexe, par exemple, est plus élevée.

Bien que le dosage du soufre ait été effectué sur tous nos produits de manière à s'assurer que la sulfuration était bien complète, la formule chimique du sulfure a été établie en se basant uniquement sur la teneur en chrome déterminée de manière plus précise que celle du soufre.

En définitive les résultats de nos analyses chimiques effectuées sur nos différents résidus de sulfuration permettent d'envisager la formation complète du sesquisulfure dès 450°C dans la plupart des cas. Par contre le sulfate de chrome (III) subissant une décomposition au voisinage de 600°C , conduit alors à une phase moins réactive, qu'il faut traiter à 750°C au moins pour aboutir à une sulfuration

TABLEAU XI

Composition des résidus de sulfuration de l'oxalate complexe de chrome effectuée à différentes températures.			
Température d'obtention	Analyse chimique		Formule chimique
	% Cr	% S	
450	50,4	49,4	$\text{CrS}_{1,60}$
500	51,3	48,1	$\text{CrS}_{1,54}$
700	51,6	48,2	$\text{CrS}_{1,52}$
800	51,6	48,3	$\text{CrS}_{1,52}$

complète. En outre nous avons pu nous rendre compte qu'une pyrolyse trop rapide du composé de départ ou un contact médiocre entre les réactifs dû, par exemple, à la mise en oeuvre de quantités trop importantes de produits, aboutissaient toujours à une réaction incomplète. Le résidu était alors souillé par des traces d'oxyde Cr_2O_3 .

Pour mener à bien de telles opérations, nous pensons qu'il importe que la sulfuration se réalise au moment même où se décompose la combinaison de départ. Il est logique d'admettre que la fixation du soufre sera d'autant plus facile et d'autant plus complète que le réseau sur lequel doit réagir l'hydrogène sulfuré sera moins bien organisé.

2-1-2-2 - Résultats de l'analyse radiocristallographique

Lorsqu'on effectue un diagramme de diffraction X sur les produits obtenus à 700 ou 800° C on constate que les raies sont fines et caractérisent par conséquent un sulfure bien cristallisé ; leur indexation nous a permis, comme l'indique le Tableau XII d'identifier cette phase avec le sulfure Cr_2S_3 rhomboédrique décrit par JELLINEK (47). Par contre, les produits obtenus à 450 et 500° C fournissent des diagrammes de rayons X à raies larges et floues dont l'indexation est impossible. Ce phénomène provenant de la mauvaise organisation cristalline, ou plus précisément de sa très grande finesse de cristallisation, nous avons pensé qu'un recuit sous vide, en ampoule, serait susceptible de faire grossir le grain de la phase déjà formée. Effectivement un recuit de 16 heures à 1 000° C suivi d'un refroidissement lent de 20° C/heure nous a conduit à un sulfure dont le spectre à raies fines s'identifie parfaitement à celui de Cr_2S_3 rhomboédrique.

Récemment, YUZURI et NAKAMURA (93) ont étudié l'influence de la trempe du sulfure Cr_2S_3 (sans en préciser la nature) sur ses propriétés magnétiques. La trempe "figeant" l'arrangement désordonné des lacunes obtenu à haute température ces auteurs ont noté une disparition des raies de surstructure, les autres restant inchangées. Nous avons voulu vérifier ce point en trempant à l'air depuis 1 000° C le sulfure Cr_2S_3 rhomboédrique. Nous n'avons remarqué aucune différence entre les spectres des échantillons trempés et ceux refroidis lentement. Il est fort possible que le sulfure étudié par YUZURI et NAKAMURA soit constitué en

TABLEAU XII

Identification du sulfure Cr_2S_3 rhomboédrique

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

distances interréticulaires observées :

par nous		par Jellinek (47)		par nous		par Jellinek (47)	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
5,56	f	5,55	I5	I,759	tf	I,759	3
4,92	f	4,9I	9			I,749	I
4,37	f	4,37	7	I,709	M	I,7I3	50
3,22	tf	3,23	5	I,676	tf	I,678	3
2,96	f	2,96	I5	I,636	f	I,636	7
2,790	tf	2,783	5	I,570	M	I,569	25
2,6II	F	2,6I3	80	I,485	tf	I,484	3
		2,526	I	I,434	f	I,433	9
		2,457	I	I,420	tf	I,423	3
2,I8I	tf	2,I80	3	I,389	f	I,388	II
2,026	tF	2,024	I00			I,347	I
I,929	tf	I,926	3	I,308	M	I,308	20
		I,900	I	I,258	f	I,258	7
I,850	tf	I,849	3	I,I58	f	I,I58	7

ANALYSE CHIMIQUE

	% Cr	% S	Formule
d'après nous	5I,6	48,2	$\text{CrS}_{\text{I},52}$
d'après JELLINEK (47)	52,I2	47,88	$\text{CrS}_{\text{I},49}$

F = forte

f = faible

tF = très forte

M = moyenne

tf = très faible.

grande partie par la phase trigonale (la méthode céramique ne permettant pas d'éviter sa présence) ce qui expliquerait la divergence de nos résultats avec les leurs.

2 - 2 - DÉSULFURATION DU SULFURE Cr_2S_3 .

Jusqu'à présent, l'examen de la désulfuration du sesquisulfure, Cr_2S_3 , n'a pas fait l'objet, à notre connaissance du moins, d'un grand nombre de recherches. Sans nous préoccuper du mécanisme d'une telle réaction nous essaierons d'en fixer les étapes en précisant la nature et les propriétés des différents résidus de désulfuration.

Le chrome présentant une gamme très étendue de sulfures "inférieurs" il était logique d'envisager la formation de toutes ces phases en fonction des conditions dans lesquelles la désulfuration allait s'effectuer.

2-2-1 - Conditions de la désulfuration

Des quantités de sulfure de chrome, Cr_2S_3 , voisines de 1 g étaient disposées en couche mince dans une nacelle, placée dans le four F faisant partie du dispositif expérimental représenté sur la figure I. Les diverses expériences de désulfuration ont été réalisées en présence d'hydrogène ou d'argon, à des températures comprises entre 500° C et 1 000° C pendant des périodes atteignant plusieurs dizaines d'heures.

Pour des raisons de commodité nous nous sommes limité à l'examen de la désulfuration par l'hydrogène et l'argon.

Récemment des recherches analogues (83) effectuées sur des sulfures de vanadium, ont montré que les résultats n'étaient pas sensiblement modifiés si le traitement thermique avait lieu sous des pressions très faibles de l'ordre de 5.10^{-5} mm de mercure. Par ailleurs, du fait de la sensibilité vis à vis de l'oxygène des phases examinées, il importait que l'atmosphère soit débarrassée soigneusement de toute trace d'oxygène. Ayant éprouvé quelques déboires avec l'argon, nous avons préféré, dans la plupart de nos expériences, utiliser de l'hydrogène plus facile à purifier.

Il faut cependant remarquer que les sulfures de chrome ayant des compositions voisines il sera difficile, au cours d'un chauffage progressif, de mettre en évidence les phases successives ; il faudrait pour cela que s'établisse un état d'équilibre impensable en régime dynamique. Pour aboutir à des phases aussi bien définies que possible, nous avons pensé qu'il était préférable d'éliminer le soufre lentement, à une température aussi basse que possible et pendant un temps suffisamment long. D'autre part notre dispositif expérimental (figure I) nous permettait d'opérer sur des quantités plus importantes que celles utilisées généralement en thermogravimétrie.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous pouvions opérer sur un sesquisulfure soit à l'état de grain fin soit à l'état bien cristallisé selon qu'il était obtenu à des températures de l'ordre de 500° C ou 800° C. Des expériences effectuées dans des conditions identiques, nous ont montré que la proportion de soufre éliminé et la nature du sulfure obtenu étaient indépendantes de l'état de cristallisation du sulfure de départ.

2-2-2 - Analyse des sulfures obtenus

Les différentes compositions des résidus de traitement par l'hydrogène du sulfure Cr_2S_3 sont représentées sur la figure 3 où sont indiqués également les domaines d'homogénéité des sulfures "inférieurs" : $\text{Cr}_2\text{S}_3\cdot\text{T}$, Cr_3S_4 , Cr_5S_6 et Cr_7S_8 .

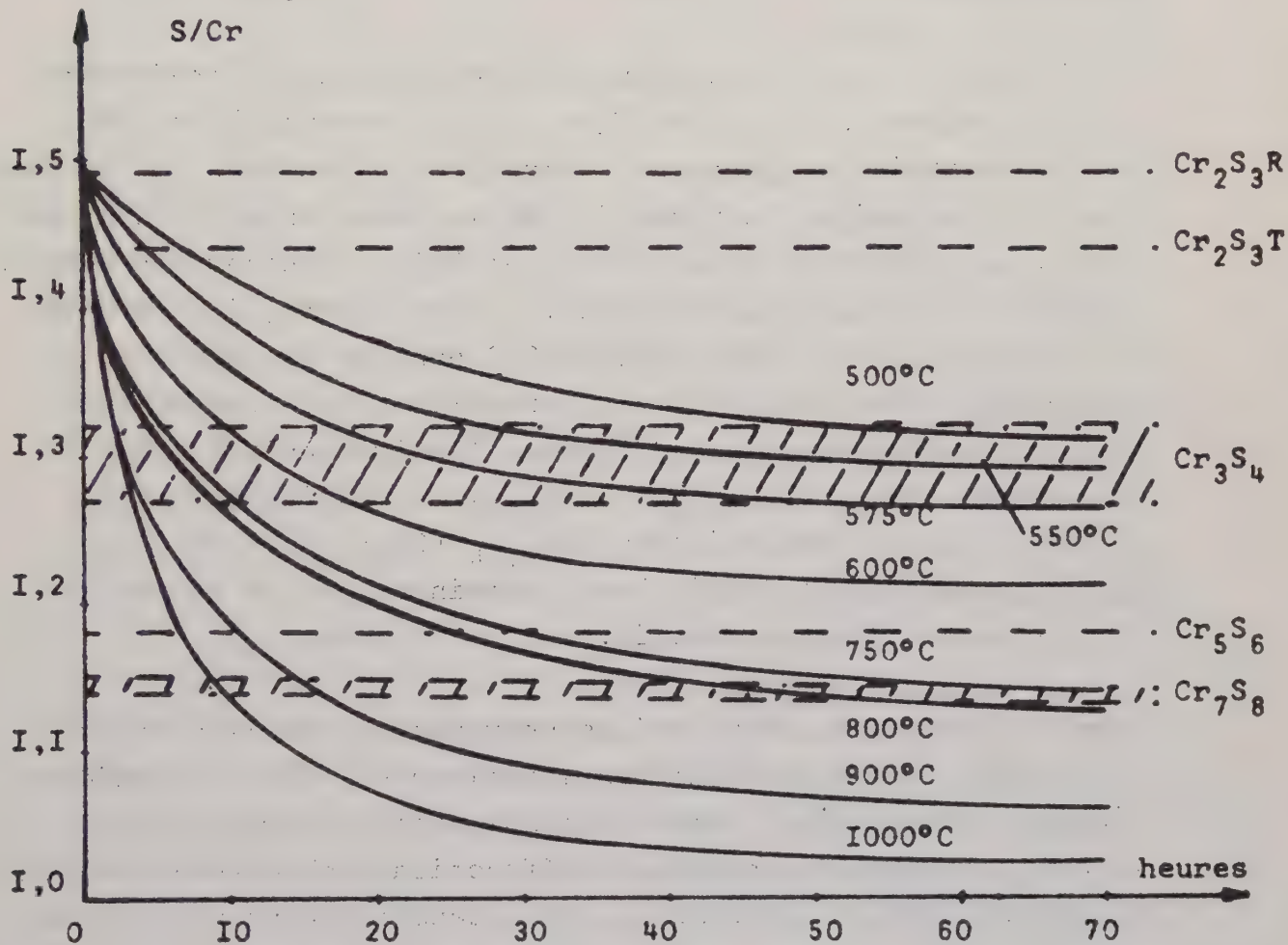


Figure 3

Ces résultats montrent que la proportion de soufre éliminé est d'autant plus importante que la température est plus élevée. Par ailleurs, pour une même température, la

désulfuration, très rapide au cours des quinze premières heures de chauffage, devient ensuite beaucoup plus lente. C'est précisément en se plaçant dans ces conditions où la réaction peut être contrôlée plus facilement que l'on peut espérer parvenir puis se maintenir dans une zone de composition correspondant au domaine d'homogénéité d'une phase intermédiaire.

De l'examen de notre graphique, il résulte que le traitement par l'hydrogène du sesquisulfure, Cr_2S_3 , conduit à des résidus de compositions comprises entre $\text{CrS}_{\text{I},32}$ et $\text{CrS}_{\text{I},27}$, correspondant au domaine d'homogénéité de la phase Cr_3S_4 si l'opération est effectuée entre 550°C et 575°C pendant des durées variant de 16 heures à 72 heures. Par contre, il convient de travailler entre 750°C et 800°C pendant des périodes s'étendant entre 48 h et 72 h pour obtenir une composition, $\text{CrS}_{\text{I},13}$, correspondant aux erreurs d'analyse près à celle de la phase Cr_7S_8 ($\text{CrS}_{\text{I},14} - \text{CrS}_{\text{I},15}$). Enfin on conçoit aisément que les compositions $\text{CrS}_{\text{I},44}$ (Cr_2S_3 T) et $\text{CrS}_{\text{I},18}$ (Cr_5S_6) soient très difficiles à atteindre par le procédé mis en oeuvre dans ce travail.

Dans leur ensemble, les résidus provenant du traitement par l'hydrogène à des températures inférieures à 700°C , étaient finement cristallisés comme en témoignent la largeur et la faible intensité des raies de diffraction X observées sur leur diagramme DEBYE et SCHERRER. Si, dans ces conditions, une identification rigoureuse des phases était impossible, la présence de raies de diffraction attribuables à la phase Cr_3S_4 nous conduisait à envisager l'existence de ce sulfure. Dans le but d'améliorer leur organisation cristalline, les résidus de compositions comprises entre $\text{CrS}_{\text{I},32}$ et $\text{CrS}_{\text{I},27}$ ont été recuits dans une ampoule de silice à une température de 900°C

pendant 16 heures puis refroidis brutalement par "trempe à l'air". La phase Cr_3S_4 est alors identifiée sans ambiguïté comme en témoignent les résultats de l'analyse chimique et radiocristallographique rassemblés dans le Tableau XIII relatif à la composition $\text{CrS}_{\text{I},32}$. Les caractéristiques chimiques et cristallographiques de cette phase demeurent inchangées si le refroidissement depuis 900°C jusqu'à la température ambiante est effectuée lentement (20°C/h).

Pour des températures égales ou supérieures à 700°C , l'action de l'hydrogène sur le sulfure, Cr_2S_3 , conduit à des solides doués d'une bonne organisation cristalline, justiciables directement d'une analyse radiocristallographique. Dans la plupart des cas ces résidus répondant à des compositions variant entre $\text{CrS}_{\text{I},20}$ et $\text{CrS}_{\text{I},03}$ fournissent des clichés de diffraction à raies fines attribuables aux phases suivantes : Cr_3S_4 , Cr_5S_6 , Cr_7S_8 et CrS .

Par contre si on parvient à un produit de composition voisine de $\text{CrS}_{\text{I},13}$ en opérant la désulfuration soit à 750°C en 72 heures ou à 830°C en 48 heures, on constate alors qu'un tel produit est constitué par la seule phase, Cr_7S_8 , à condition que le refroidissement de la préparation soit effectuée brutalement par "trempe à l'air". Nous avons pu vérifier, en effet, qu'un tel sulfure, porté à 900°C en l'absence d'air dans une ampoule de silice puis ramené lentement (20°C/h) à la température ambiante se décomposait en phases adjacentes : Cr_5S_6 et CrS . Dans le Tableau XIV sont rassemblées les analyses chimiques et radiocristallographiques du sulfure, Cr_7S_8 , que nous avons préparées par recuit à 900°C pendant 16 heures suivi d'une trempe à l'air.

TABLEAU XIII

Identification du sulfure Cr_3S_4

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

distances interréticulaires observées :

par nous		par Jellinek (47)		par nous		par Jellinek (47)	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
5,70	M	5,64	35	2,608	F	2,606	60
5,32	f	5,27	10	2,531	M	2,531	20
5,24	M	5,21	30	2,203	tf	2,198	7
3,30	f	3,28	15	2,078	M	2,076	35
3,23	f	3,22	10	2,062	tF	2,059	100
3,15	f	3,14	15	2,037	F	2,032	75
		2,982	25	2,028	M	2,021	45
2,977	M	2,972	45			1,966	3
		2,815	3	1,954	M	1,947	20
2,668	f	2,662	15	1,918	tf	1,913	7
2,653	tF	2,642	95	1,777	tf	1,776	10
		2,615	3			1,718	50
				1,716	F	1,713	40

ANALYSE CHIMIQUE

	% Cr	% S	Formule
d'après nous	55,1	44,5	$\text{CrS}_{1,32}$
d'après JELLINEK (47)	55,14	44,86	$\text{CrS}_{1,32}$

F = forte

tF = très forte

M = moyenne

f = faible

tf = très faible.

TABLEAU XIV

Identification du sulfure Cr_7S_8							
<u>ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE</u>							
Distances interréticulaires observées :							
par nous		par Jellinek (47)		par nous		par Jellinek (47)	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
2,986	f	2,999	I5	1,501	tf	1,500	5
			I			1,451	13
2,655	M	2,661	30	1,451	M	1,441	15
2,079	tf	2,078	100	1,332	F	1,331	50
1,732	F	1,731	60	1,305	f	1,298	10
			I				I
1,622	f	1,618	I5	1,189	f	1,182	10
<u>ANALYSE CHIMIQUE</u>							
	% Cr		% S		Formule		
d'après nous	58,9		41,0		$\text{CrS}_{1,13}$		
d'après JELLINEK (47)	58,73		41,27		$\text{CrS}_{1,14}$		

F = forte

tf = très forte

M = moyenne

f = faible

tf = très faible.

2 - 3 - CONCLUSIONS.

En définitive la pyrolyse d'une combinaison du chrome convenablement choisie, effectuée dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré, aboutit à un résidu de sulfure, Cr_2S_3 ; une telle phase, soumise à l'action de l'hydrogène est susceptible de perdre des proportions importantes de soufre et d'engendrer ainsi toute une gamme de sulfures inférieurs. Toutes ces opérations ont été réalisées à des températures relativement basses et nettement inférieures à celles auxquelles on opère généralement pour préparer de tels chalcogénides (85).

C'est précisément grâce à ces conditions de travail, que nous avons pu obtenir des phases pures telles que Cr_2S_3 , rhomboédrique et Cr_7S_8 , inaccessibles par la méthode céramique. En effet, lorsqu'on opère d'emblée à $1\ 000^\circ\text{C}$ pour faire réagir du chrome sur du soufre, on forme simultanément plusieurs phases adjacentes, trop bien cristallisées et qui n'ont de ce fait pas grande tendance à réagir entre elles pour conduire à un réseau homogène de phase pure.

Disposant de tels produits il était naturel d'étudier quelques unes de leurs propriétés. C'est ainsi que nous avons pu mettre en évidence la fragilité du réseau cristallin de la phase Cr_7S_8 qui se décompose en CrS et Cr_5S_6 à la faveur d'un refroidissement lent. D'autres équipes de recherche ont entrepris l'étude des propriétés structurales et magnétiques des sulfures Cr_2S_3 R et Cr_7S_8 .

Enfin nous pensons qu'il est probablement possible de régler de façon plus fine que nous ne l'avons fait, la désul-

furation du sulfure, Cr_2S_3 . Nous n'avons fait varier au cours de nos expériences que les facteurs temps et température. Cependant en agissant sur la composition de la phase gazeuse, c'est à dire en ajoutant de faibles proportions d'hydrogène sulfuré à l'hydrogène afin de mieux contrôler l'équilibre du soufre entre le solide et le gaz, nous pourrions obtenir directement les phases telles que Cr_5S_6 et Cr_2S_3 trigonal. Ce protocole opératoire présenterait l'avantage d'effectuer une désulfuration en se plaçant dans des conditions de stabilité optima du composé désiré. Une telle voie est certainement la meilleure lorsqu'il s'agit de préparer des phases présentant un domaine d'homogénéité étroit.

CHAPITRE III

SULFURES MIXTES

A

BASE DE CHROME

Ce troisième chapitre se rapporte à la préparation de sulfures mixtes à base de chrome plus connus sous le nom de "thiochromites". En soumettant à la pyrolyse en atmosphère sulfurante des composés organiques ou minéraux renfermant du chrome et un autre métal, nous avons l'espoir d'obtenir des sulfures mixtes.

Dans une première partie, nous rappellerons les caractéristiques structurales et les méthodes d'obtention de ces thiochromites. La seconde partie fera l'objet de nos travaux expérimentaux : le choix et la préparation du composé de départ retiendra notre attention en premier lieu, puis nous exposerons ensuite dans quelles conditions, la pyrolyse en atmosphère sulfurante de ces composés conduit aux thiochromites.

I - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

I - I - CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES THIOCHROMITES.

Un sulfure mixte à base de chrome, un thiochromite, est constitué par un arrangement de gros atomes de soufre à l'intérieur duquel certains sites cristallographiques sont occupés les uns par des atomes de chrome, les autres par des atomes d'un autre métal. A la différence des sulfures simples, dont le réseau est susceptible de demeurer homogène dans un certain domaine de composition, l'arrangement cristallin du sulfure mixte correspond, en général, à une stoechiométrie très stricte.

Les diverses structures envisagées pour les thiochromites, peuvent être classées en fonction de la symétrie présentée par l'empilement des atomes de soufre. Il convient de noter également que, dans de tels empilements, les atomes de chrome montrent une préférence marquée pour occuper les sites octaédriques.

Pour les composés tels que :

$\text{Zn Cr}_2\text{S}_4$, $\text{Cd Cr}_2\text{S}_4$, $\text{Hg Cr}_2\text{S}_4$, $\text{Mn Cr}_2\text{S}_4$, $\text{Fe Cr}_2\text{S}_4$ et $\text{Co Cr}_2\text{S}_4$

on admet généralement une structure analogue à celle du spinelle, où les atomes de soufre occupent les noeuds d'un réseau

cubique à faces centrées, les atomes de chrome se répartissant sur les sites octaédriques, tandis que les autres atomes métalliques se logent sur les sites tétraédriques. Une telle configuration dite "normale", a été confirmée par un certain nombre d'auteurs (38) (63) (81) à propos de la plupart des thiospinelles.

Lorsque l'atome métallique manifeste, comme le chrome, la même tendance à occuper des sites octaédriques, la structure du thiochromite apparaît comme une déformation monoclinique de la structure hexagonale de l'arséniure de nickel. Ainsi le thiochromite, $\text{Ni Cr}_2\text{S}_4$, illustre une telle éventualité en adoptant une structure isotype de celle du sulfure simple Cr_3S_4 (I).

Selon RÜDORFF et ses collaborateurs (76) les thiochromites alcalins tels que Na CrS_2 , K CrS_2 et Rb CrS_2 posséderaient une structure répondant à une symétrie hexagonale dérivant de la structure du composé Na HF_2 .

Enfin certains composés tels que Ag CrS_2 ou Li CrS_2 n'ont pas fait jusqu'à présent l'objet d'études structurales approfondies. Signalons toutefois que SERGENT et PRIGENT (80) attribuent au thiochromite de lithium un réseau à symétrie cubique sans toutefois en préciser la structure exacte.

En définitive, on peut classer les principaux thiochromites connus en deux groupes répondant aux formules générales suivantes :

- A CrS_2 où A représente un métal monovalent tel que Li, Na, K, Rb, Cs et Ag.

- $B Cr_2S_4$ où B représente un métal bivalent tel que Zn, Cd, Hg, Fe, Co, Ni et Mn.

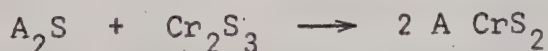
Si, dans la plupart des cas, les thiochromites du type A CrS_2 , présentent un réseau cristallin à symétrie hexagonale, par contre les thiochromites du type B Cr_2S_4 adoptent un arrangement cubique dérivé de celui du spinelle.

I - 2 - PREPARATION DES THIOCHROMITES.

Parmi les nombreuses méthodes préconisées pour préparer un thiochromite nous retiendrons surtout les caractéristiques générales de deux procédés les plus couramment mis en oeuvre.

I-2-1 - Réaction entre solides

Souvent mise en oeuvre, la réaction en phase solide du sesquisulfure, Cr_2S_3 , sur un sulfure métallique, A_2S ou BS , peut être schématisée ainsi :



La première difficulté rencontrée dans un tel processus réside dans la préparation et la manipulation de certains produits de départ. Nous ne reviendrons pas sur les problèmes posés par la préparation du sesquisulfure, Cr_2S_3 ; il importe de souligner que l'obtention et la conservation de sulfures alcalins (A_2S) ne constituent pas des opérations aisées.

Enfin la deuxième étape du procédé consiste à faire réagir

entre elles des phases solides d'autant moins réactives qu'elles sont mieux cristallisées. Pour aboutir à une combinaison complète il convient de favoriser au maximum le phénomène de diffusion entre ces solides. Dans ce but, plusieurs chauffages effectués à des températures voisines de $1\ 000^{\circ}\text{C}$, entrecoupés de broyages destinés à homogénéiser le mélange réactionnel sont souvent nécessaires. Puisque de tels traitements thermiques doivent être réalisés en l'absence d'air pour éviter l'oxydation, il convient d'opérer dans des tubes de silice, où la pression résiduelle est de l'ordre de 5.10^{-5} mm de mercure ; dans ces conditions il ne faut cependant pas exclure le risque de pollution du sulfure par les produits provenant de l'attaque des parois de silice du récipient.

Les caractéristiques essentielles d'un tel procédé appliqué surtout à l'obtention de thiospinelles, $\text{B Cr}_2\text{S}_4$, sont rassemblées dans le Tableau XV. Il convient enfin de souligner un inconvénient majeur de ce mode de préparation ; lorsque l'un des sulfures mis en jeu présente une stabilité thermique médiocre, il risque de se décomposer avant de réagir dans les conditions de température envisagées. Le thiochromite de nickel, $\text{Ni Cr}_2\text{S}_4$ ne peut être préparé ainsi, puisque le sulfure de nickel, NiS , se dissocie facilement au voisinage de $1\ 000^{\circ}\text{C}$. (38)

Les mêmes difficultés surgissent lorsque l'on veut synthétiser un sulfure mixte par union directe de ses éléments : le soufre, le chrome et l'autre métal. Une telle méthode souvent préconisée pour l'obtention de phases pures dont on veut examiner les caractéristiques physiques (8) (9) (44) (51) (59) n'est plus praticable dans le cas des thiochromites alcalins ;

TABLEAU XV

<i>Préparation des thiochromites par réaction des sulfures simples.</i>					
Thiochromites	HAHN (38)		LAPLUYE et ABELLO [‡] (54) (55)		
	1er traitement	2e traitement	1er traitement	2e traitement	3e traitement
FeCr ₂ S ₄	12h 900°	12h 900°	700° 12h	950° 12h	1000° 12h
CoCr ₂ S ₄	12h 900°	12h 900°			
ZnCr ₂ S ₄	12h 900°				
CdCr ₂ S ₄	12h 900°		700° 12h	950° 12h	1000° 12h
HgCr ₂ S ₄	12h 900°		700° 12h	950° 12h	1000° 12h

[‡] sous azote.

indépendamment de ses difficultés de manipulation, le métal alcalin réduit la silice des récipients aux températures mises en jeu. L'union directe des éléments est surtout applicable à la fabrication de thiospinelles dont certaines caractéristiques ont été rassemblées dans le Tableau XVI (thiochromites de fer, de cobalt et de zinc).

TABLEAU XVI

<i>Préparation des thiochromites par union des éléments (8)</i>			
Thiochromite	1er traitement	2e traitement	3e traitement
FeCr_2S_4	12 h 900°	60 h 900°	
CoCr_2S_4	48 h 600°	48 h 900°	48 h 900°
ZnCr_2S_4	48 h 850°	24 h 800°	48 h 800°

1-2-2- Sulfuration d'une combinaison métallique

Une deuxième méthode, quoique plus rarement pratiquée, consiste à faire réagir un gaz renfermant du soufre dans sa composition tel que l'hydrogène sulfuré ou le sulfure de carbone, sur une combinaison du chrome, principalement un oxyde mixte. Si un tel procédé peut paraître séduisant, il convient d'examiner avec soin les conditions de sa réalisation.

Tout d'abord les difficultés que l'on éprouve à former complètement le chromite de départ enlève bien des avantages au procédé. Pour achever la combinaison entre des oxydes simples il est souvent nécessaire d'effectuer des chauffages à des températures voisines de 1 000° C (15) (16). Selon, WHIPPLE et WOLD (89) la pyrolyse d'un "précurseur" renfermant dans sa composition des proportions convenables des deux métaux correspondant à celles du chromite doit être poursuivie jusqu'à des températures atteignant 1 200° C pour aboutir à une phase homogène. En définitive de telles conditions de travail, conduisent invariablement à des oxydes mixtes bien cristallisés et par conséquent peu réactifs.

C'est précisément à leur manque de réactivité qu'il faut attribuer la lenteur avec laquelle ces produits se combinent avec de l'hydrogène sulfuré ou du sulfure de carbone. Différents résultats obtenus par ce procédé à propos de certains thiospinelles ont été rassemblés dans le Tableau XVII.

TABLEAU XVII

<i>Préparation des thiochromites par sulfuration des chromites.</i>				
Chromite de départ (Température obtention)	1er traitement Durée température	2e traitement Durée température	3e traitement Durée température	Réf.
Mn Cr ₂ O ₄	24 h I 100° C	24 h I 100°C	24 h 600° C	(8)
Co Cr ₂ O ₄	24 h I 100°C	24 h I 100°C	24 h 600° C	(8)
Ni Cr ₂ O ₄	24 h I 100°C	24 h I 100°C	24 h 600° C	(8)
Fe Cr ₂ O ₄	24 h I 100°C	24 h I 100°C	24 h 600° C	(8)
Zn Cr ₂ O ₄ (400° C)	plusieurs jours 500° C	-	-	(43)
Zn Cr ₂ O ₄	non précisé 850° C	-	-	(15)
Cd Cr ₂ O ₄	non précisé 700° C	-	-	(15)

Il apparait clairement que la formation complète d'un thiochromite ne peut être envisagé à une température inférieure à 800° C. Ici encore le remplacement complet de l'oxygène par le soufre dans le réseau du spinelle est fortement contrarié par l'apparition d'une couche de thiochromite entourant

le grain de chromite ; des broyages destinés à homogénéiser le mélange réactionnel deviennent encore nécessaires.

Plus récemment SERGENT et PRIGENT (80) ont préconisé la sulfuration d'un chromate par le sulfure de carbone pour obtenir la série complète des thiochromites alcalins répondant à la formule générale : $A \text{CrS}_2$ ($A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$).

TABLEAU XVIII

<i>Préparation des thiochromites alcalins (80)</i>				
Composé de départ	Température sulfuration	Résidu sulfuration	Température réduction	Résidu après lessivage
Li_2CrO_4	non indiquée	non indiquée	650°C	Li CrS_2
Na_2CrO_4	550°C	$\text{Na}_2\text{CrS}_{3,5}$	600°C	Na CrS_2
	800°C	Na_2CrS_3	→	Na CrS_2
K_2CrO_4	520°C	$\text{K}_2\text{CrS}_{4,5}$	550°C	K CrS_2

Cependant l'action du sulfure de carbone sur le chromate A_2CrO_4 , ne permet pas de conduire directement au thiochromite ACrS_2 mais à un mélange de ce dernier avec un sulfure alcalin plus ou moins souillé de polysulfure alcalin. Il importe donc de traiter le résidu de sulfuration obtenu au voisinage de 500°C par de l'eau pour extraire le sulfure alcalin. On conçoit alors tout l'intérêt qu'on aura à sou-

mettre à la sulfuration une combinaison renfermant dans sa composition le rapport exact de métal et de chrome correspondant à celle du thiochromite envisagé. Le choix convenable d'un "précurseur" permet d'éviter bien des opérations subsidiaires.

Sans prétendre à un examen complet des différentes voies d'obtention des thiochromites, nous ne saurions omettre de mentionner une méthode ancienne (64) (78) mise encore à profit par RUDORFF et ses collaborateurs (76) pour fabriquer les composés NaCrS_2 , KCrS_2 et RbCrS_2 . Elle consiste principalement à "fondre" de l'oxyde de chrome, Cr_2O_3 , et un thiocyanate alcalin, puis à reprendre par l'eau la masse solide obtenue pour éliminer les sulfures alcalins formés.

En définitive cette brève étude bibliographique relative à l'obtention de sulfures mixtes permet de dégager deux points essentiels : 1° - Les difficultés que l'on éprouve à faire réagir complètement deux solides entre eux sont analogues à celles envisagées lors de l'élaboration d'un sulfure simple, du fait même du caractère réfractaire des phases envisagées; elles sont accrues encore dans le cas des sulfures mixtes.

2° - Lors de la sulfuration d'une combinaison métallique, il convient d'une part de choisir convenablement ce "précurseur" pour parvenir directement au sulfure mixte et d'autre part d'opérer sur des phases réactives et par conséquent pas trop bien cristallisées.

I - 3 - CHOIX DU COMPOSE DE DEPART SOUMIS A LA SULFURATION.

Nous proposant nous mêmes de préparer des thiochromites tels que ACrS_2 et BCr_2S_4 en soumettant à l'action de l'hydrogène sulfuré une combinaison du chrome, nous nous sommes efforcés de choisir convenablement ce "précurseur".

Il résulte de notre étude bibliographique que la sulfuration du chromite tel que BCr_2O_4 constitue encore une opération laborieuse en raison de la faible réactivité de cette phase bien cristallisée, état dans lequel elle se trouve toujours par suite des conditions de sa préparation. A la suite de nos résultats sur l'obtention des sulfures simples, nous avons pensé que c'était au moment précis où une combinaison métallique se décomposerait que l'hydrogène sulfuré agirait d'autant plus facilement et complètement pour former un sulfure mixte.

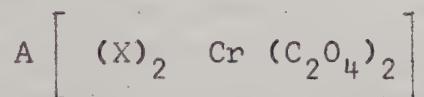
Afin de parvenir directement au thiochromite recherché, il importait également de soumettre à la sulfuration une combinaison renfermant des proportions de métaux telles que leur rapport corresponde à celui du thiochromite envisagé. Ainsi le "précurseur" de la phase mixte, ACrS_2 , devra contenir dans sa structure des proportions égales de métal, A, et de chrome, par contre le "précurseur" du composé, BCr_2S_4 , devra renfermer des quantités de chrome deux fois plus importantes que celles du métal B. C'est précisément parce que SERGENT et PRIGENT avaient sulfuré un chromate, A_2CrO_4 , qu'ils avaient abouti à un mélange des sulfures A_2S et ACrS_2 .

En définitive pour tenir compte de ces exigences nous avons retenu un certain nombre de sels organiques et minéraux susceptibles d'engendrer par sulfuration des sulfures mixtes.

I-3-1 - Sels organiques

Comme la plupart des métaux de transition, le chrome présente un éventail très riche de complexes organiques. Ce sont les oxalates qui ont retenu notre attention parce qu'il correspondent à des composés mieux définis que les formiates ou les acétates. Par ailleurs nous avons écarté des sels organiques plus condensés en carbone tels que des citrates ou des tartrates, dont le résidu de pyrolyse effectuée en l'absence d'air, risquait d'être souillé par des quantités plus ou moins importantes de carbone.

Au début du siècle, ROSENHEIM (73) et WERNER (88) ont décrit une série d'oxalates complexes particulièrement intéressants puisqu'ils correspondaient à la formule générale suivante :



où A représente un métal monovalent tel que Li, Na, K, et X représente une molécule telle que l'eau, la pyridine, l'éthylène-diamine, l'aniline. De telles combinaisons renfermaient en effet dans leur composition des proportions de métal A et de chrome dans le rapport que nous désirions pour préparer le thiochromite $ACrS_2$.

Dans son Mémoire, WERNER signalait en outre qu'une solution concentrée renfermant des ions complexes : $\left[(H_2O)_2 \text{ Cr}(C_2O_4)_2 \right]^-$

précipitait par addition des ions métalliques bivalents tels que le magnésium.

Il importait cependant de confirmer l'existence de ces complexes insolubles, $B \left[(X)_2 Cr (C_2O_4)_2 \right]_2$, dont l'analyse chimique n'avait pas été effectuée par WERNER. Ces combinaisons pouvaient être considérées comme des "précurseurs" susceptibles d'engendrer le thiochromite, BCr_2S_4 .

I-3-2 - Sels minéraux

Parmi les combinaisons minérales du chrome, capables de fournir des thiochromites lors de leur pyrolyse effectuée en atmosphère sulfurante, les chromates et les bichromates peuvent être également envisagés à condition de pouvoir obtenir un sel bien défini renfermant dans sa composition des proportions convenables de chrome et de métal.

Comme nous l'avons signalé précédemment les différents chromates alcalins, A_2CrO_4 , ne conduisent pas directement au thiochromite mais à un mélange de celui-ci et de sulfure alcalin (80). Des travaux anciens de BRIGGS (12) mentionnent l'existence de "chromates doubles" répondant à la formule générale suivante :

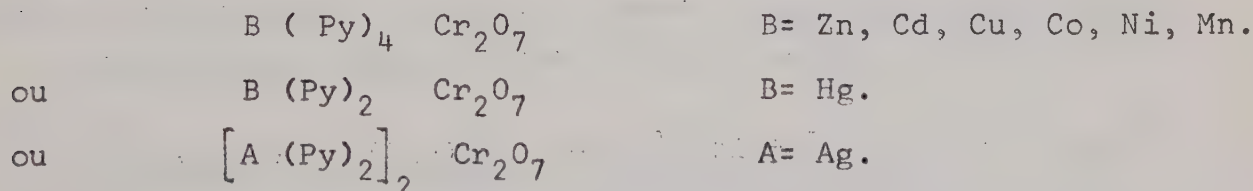


dont la composition répondrait parfaitement à celle d'un précurseur du thiochromite BCr_2S_4 . Cependant plus récemment, WHIPPLE et WOLD (89), désirant préparer des chromites, BCr_2O_4 , par calcination à l'air de ces sels doubles, étaient

contraints de "doper" ces combinaisons par du sulfate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, isomorphe du chromate, afin de compenser le léger excès de chrome par rapport au métal B. Il faut admettre que la composition de ces "chromates doubles" dépend en définitive de leurs conditions de préparation et que l'apparition de "sels basiques" est toujours alors à redouter.

La pyrolyse en atmosphère sulfurante d'un bichromate, $\text{A}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou BCr_2O_7 , apparaît comme une voie beaucoup plus prometteuse pour préparer toute la série de thiochromites. Cependant mis à part les sels alcalins, l'obtention de la plupart des bichromates de métaux bivalents, BCr_2O_7 , constitue une opération délicate conduisant souvent à un sel impur (12). Il importe en effet de travailler dans des solutions aqueuses très concentrées, puis de laver avec le minimum d'eau le solide obtenu afin d'éviter la formation de "sels basiques".

De meilleurs précurseurs de thiochromites peuvent être représentés par une série de bichromates d'ions métalliques complexes signalés par PARRAVANO (70) puis par BRIGGS (12). Selon ces auteurs l'addition de bichromate à une solution d'ions métalliques complexés par la pyridine conduit à un précipité correspondant à des sels bien définis répondant aux formules générales suivantes :



Pourtant ici encore, WHIPPLE et WOLD (89) estiment que certains de ces bichromates obtenus selon la méthode préconisée par BRIGGS correspondent souvent à un rapport chrome/métal inférieur à deux.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE

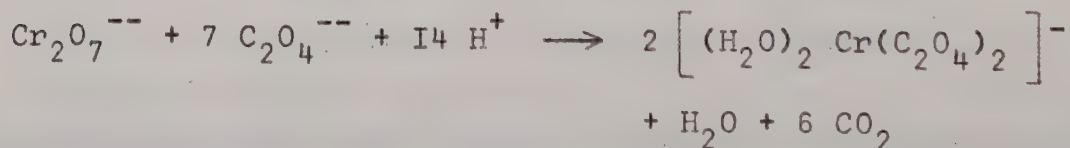
Les données souvent contradictoires fournies par la littérature sur les différentes combinaisons susceptibles d'engendrer des thiochromites nous ont incité à préciser leurs conditions d'obtention et quelques unes de leurs propriétés. C'est finalement grâce à cette étude préliminaire que nous avons pu disposer de combinaisons bien définies susceptibles ensuite d'être décomposées dans un courant d'hydrogène sulfuré et de conduire au sulfure mixte.

2 - 1 - OBTENTION DES COMPOSES DE DEPART.

2-1-1 - Oxalates complexes

Par réaction en phases solides de proportions convenables de bichromate alcalin et d'acide oxalique, WERNER (88) préparait les oxalates complexes : $A \left[(H_2O)_2 Cr (C_2O_4)_2 \right]$ où A représente un élément alcalin tel que le sodium, le potassium.

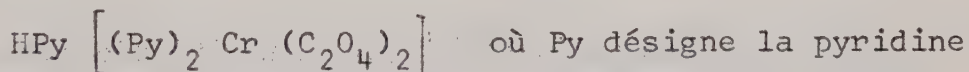
Nous sommes parvenus au même résultat en réduisant une solution de bichromate par de l'acide oxalique selon la réaction :



Par évaporation lente de la solution rouge foncé obtenue, il se dépose des cristaux rouges rubis de sel complexe. Une telle méthode dérivée de celle préconisée par AZNAREZ et RAGA (2) nous a permis de préparer les composés du lithium, sodium, potassium. Nous avons de bonnes raisons de penser qu'un tel procédé peut être appliqué à l'obtention des combinaisons correspondantes du rubidium et du césium.

Par contre toutes nos tentatives de fabrication des oxalates correspondants des métaux bivalents se sont soldées par des échecs. Le mélange de solutions concentrées d'oxalates et d'ions métalliques ne provoque pas l'apparition de précipité. Les individualités $B[(H_2O)_2 Cr(C_2O_4)_2]_2$ complexes, si elles se forment, doivent être beaucoup trop solubles pour être isolées à l'état solide. Il fallait donc s'adresser à d'autres combinaisons.

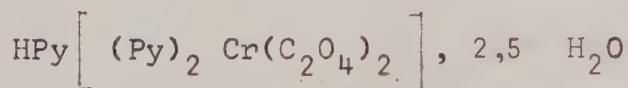
Dans une étude contemporaine de celle de WERNER (88) MEISENHEIMER (62) mentionnait l'existence d'un complexe oxalique de chrome renfermant de la pyridine :



Il était intéressant de savoir si un tel oxalate ne se combinerait pas avec des ions métalliques, B^{2+} , pour donner des sels peu solubles. Rappelons brièvement les conditions d'obtention de MEISENHEIMER que nous avons reproduites fidèlement pour préparer le sel de pyridinium.

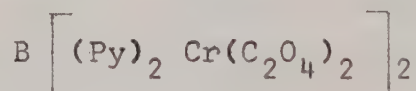
La première étape consiste à transformer l'oxalate, $Na [(H_2O)_2 Cr (C_2O_4)_2]$ en $HPy [(H_2O)_2 Cr (C_2O_4)_2]$, sel de pyridinium. Une suspension de 19g de sel de sodium dans 25ml d'une solution d'acide nitrique 4N additionnée de 5ml de pyridine est agitée pendant une durée variant de 4 à

6 heures ; on recueille par filtration un sel rose lilas correspondant à la combinaison : $\text{HPy} \left[(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right]$ avec un rendement de 50 % environ. La deuxième étape consiste à remplacer par de la pyridine les molécules d'eau se trouvant dans la sphère de coordination du complexe. Dans ce but 7g du composé $\text{HPy} \left[(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right]$ en suspension dans 40ml de pyridine fraîchement distillée sont maintenus à l'ébullition pendant 4 heures environ. Par filtration et lavage à l'alcool, on récupère un solide dont la composition chimique répond à la formule :



avec un rendement voisin de 85 %.

Par addition de ce sel de pyridinium solide à une solution aqueuse concentrée d'un sel de métal bivalent, on obtient un sel insoluble correspondant à la formule générale :



De telles combinaisons n'ayant pas été décrites jusqu'à présent, nous précisons ici notre protocole opératoire. A 50ml d'une solution renfermant 0,044 ion-gramme, B^{2+} , nous ajoutons 10g de sel complexe, $\text{HPy} \left[(\text{Py})_2 \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right] 2,5 \text{ H}_2\text{O}$. La suspension est agitée pendant 1 heure à la température ordinaire, puis le solide est maintenu ensuite pendant 12 heures avec la solution obtenue de façon à parvenir à une transformation aussi complète que possible. Le rendement de cette préparation est de l'ordre de 90 %.

Dans le Tableau XIX nous avons rassemblé nos conditions opératoires et les résultats de nos analyses chimiques relatifs

TABLEAU XIX

Préparation et examen des oxalates complexes B $\left[(\text{Py})_2 \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right]_2$ *		
Formule	Sel de départ utilisé	Rapport Cr/B obtenu par analyse
Ag $\left[(\text{Py})_2 \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right]_2$	AgClO ₄	0,98
Zn $\left[(\text{Py})_2 \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right]_2$ 7 H ₂ O	Zn(CH ₃ COO) ₂	2,01
Mn $\left[(\text{Py})_2 \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right]_2$ 8 H ₂ O	MnSO ₄ · H ₂ O	1,98
Cd $\left[(\text{Py})_2 \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right]_2$ 2 H ₂ O	Cd(CH ₃ COO) ₂	1,98
Hg $\left[(\text{Py})_2 \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right]_2$ 9 H ₂ O	Hg(CH ₃ COO) ₂	2,02
Co $\left[(\text{Py})_2 \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right]_2$ 6 H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	2,00
Ni $\left[(\text{Py})_2 \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right]_2$ 9 H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	1,99

*

Py = pyridine.

à ces sels complexes.

Au cours de notre travail, nous avons également fait appel à une solution solide de complexes trioxaliques entre le chrome (III)

et le fer (III) : $(\text{NH}_4)_3 \left[\text{Fe}_{0,33} \text{Cr}_{0,67} (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ dont la préparation a été décrite dans le Mémoire de BADARD (3).

2-1-2 - Chromates et bichromates métalliques

Nous n'avons pas cherché à préparer des chromates doubles répondant à la formule générale $(\text{NH}_4)_2 \text{B} (\text{CrO}_4)_2$ parce que nous pensions ne pas pouvoir nous affranchir facilement de la présence de chromates basiques qui souilleraient le "précurseur" bien défini dont nous avons besoin. Par contre il importe de signaler que le sel, $\text{NH}_4 \text{Fe} (\text{CrO}_4)_2$ décrit par WEINLAND et MERGENTHALER (87) a pu être obtenu dans un état de pureté satisfaisant. En effet, c'est à un rapport $\frac{\text{chrome}}{\text{fer}} = 2,02$

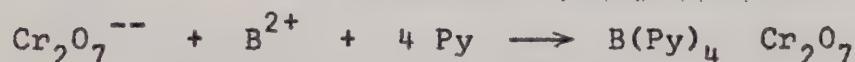
que l'on aboutit si on prépare par la technique suivante : Par évaporation lente au bain-marie d'une solution aqueuse renfermant 5ml d'ammoniaque ($d=0,92$), 8g d'anhydride chromique, CrO_3 , et 4g de nitrate ferrique, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$; il se dépose des cristaux rouges carmin, qui sont séparés par filtration puis lavés avec le minimum d'eau froide.

Quant aux bichromates d'ions métalliques complexés par de la pyridine, $\text{B}(\text{Py})_4 \text{Cr}_2\text{O}_7$, ils conduisent souvent à un produit mal défini présentant un rapport $\frac{\text{chrome}}{\text{métal}}$ légèrement inférieur à deux, si on suit le mode opératoire préconisé par

BRIGGS (12). La technique de WHIPPLE et WOLD consistant à doper le précurseur, par des ions sulfate en particulier, pour parvenir à des proportions respectives convenables des différents métaux ne convenait pas dans notre cas. En effet, l'introduction de ces ions risquait de provoquer la for-

mation de sulfate de chrome, dont la température de décomposition relativement élevée, entraverait à coup sûr la sulfuration que nous nous proposons d'effectuer.

Il importait surtout de reprendre la préparation des sels de nickel, de cobalt et de zinc puisque le rapport $\frac{\text{chrome}}{\text{métal}}$ s'élevait à 1,95 dans les deux premiers cas et à 1,83 dans le troisième. Les composés $\text{Ni(Py)}_4 \text{Cr}_2\text{O}_7$ et $\text{Co(Py)}_4 \text{Cr}_2\text{O}_7$ ont pu être obtenus sous forme de beaux cristaux bien purs en effectuant la précipitation de ces sels en milieu homogène. En effet si nous libérons des molécules de pyridine d'un sel de pyridinium en élevant progressivement le pH de la solution acide de départ par hydrolyse très lente de l'urée, nous parvenons à un sel bien défini. Ainsi nous pouvons résumer la préparation par les deux réactions :



Décrivons brièvement le protocole opératoire mis en oeuvre dans le cas du sel de nickel. A une solution de 11,2g de $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ et de 10,1g de $(\text{NH}_4)_2 \text{Cr}_2\text{O}_7$ dans 130 ml d'eau on ajoute un mélange de 50ml de pyridine et de 45ml d'acide chlorhydrique 12N. Par ébullition à reflux pendant 2 à 3 heures avec 20g d'urée, il apparait des gros cristaux de couleur "rouille", qui peuvent être filtrés aisément puis lavés et séchés. Le rapport $\frac{\text{Cr}}{\text{Ni}}$ est alors égal à 2,02 alors que celui, $\frac{\text{Cr}}{\text{Co}}$ correspond à 2,00 pour les deux bichromates préparés dans les mêmes conditions.

Nous avons subi en échec lorsque nous avons essayé d'obtenir le bichromate, $\text{Zn (Py)}_4 \text{ Cr}_2\text{O}_7$, par précipitation en milieu homogène. Cependant nous avons pu parvenir à un sel de pureté satisfaisante en opérant à température ordinaire et surtout en évitant de laver le précipité avec de l'alcool puis de le sécher avec de l'éther, parce que nous nous sommes aperçu que la plupart des bichromates subissaient une réduction par ces composés organiques. Finalement c'est en traitant une solution de 150ml renfermant 5g de bichromate d'ammonium et 4g d'acétate de zinc par 10ml de pyridine que nous avons pu obtenir un précipité rouge orangé correspondant au sel $\text{Zn (Py)}_4 \text{ Cr}_2\text{O}_7$ ($\frac{\text{chrome}}{\text{zinc}} = 2,00$).

Les conditions de préparation et l'analyse des différents bichromates d'ions métalliques complexes, envisagés au cours de notre travail ont été rassemblées dans le Tableau XX.

2 - 2 - OBTENTION DES THIOCHROMITES.

2-2-1 - Conditions de sulfuration

La combinaison de départ, répartie en couche mince dans une nacelle, était soumise à un chauffage progressif (150° C/h) jusqu'à des températures pouvant atteindre 1 000° C dans un courant d'hydrogène sulfuré mélangé dans certains cas à de l'hydrogène. Afin d'obtenir des résultats reproductibles la sulfuration était poursuivie pendant 8 heures à la température choisie puis l'échantillon était refroidi rapidement (200° C/h) jusqu'à la température ambiante.

Pour préparer les thiochromites alcalins, ACrS_2 , nous disposions

TABLEAU XX

Examen des bichromates de BRIGGS (12)		
Formule	Rapport $\frac{\text{chrome}}{\text{autre métal}}$	
	obtenu par BRIGGS	obtenu par nous
$\text{Ag}_2 (\text{Py})_2 \text{Cr}_2\text{O}_7$	0,99	0,98
$\text{Zn} (\text{Py})_4 \text{Cr}_2\text{O}_7$	1,83	2,00
$\text{Cd} (\text{Py})_4 \text{Cr}_2\text{O}_7$	2,19	1,99
$\text{Hg} (\text{Py})_2 \text{Cr}_2\text{O}_7$	2,00	2,02
$\text{Mn} (\text{Py})_4 \text{Cr}_2\text{O}_7$	2,00	2,00
$\text{Ni} (\text{Py})_4 \text{Cr}_2\text{O}_7$	1,95	2,02
$\text{Co} (\text{Py})_4 \text{Cr}_2\text{O}_7$	1,95	2,00

de deux types de "précurseurs" :

- le bichromate simple, $\text{A}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- le sel de WERNER : $\text{A} [(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Cr} (\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

où A = Li, Na, K Dans tous les cas, ces combinaisons subissent lors d'une calcination à l'air, une décomposition entre 400 et 500° C conduisant à un mélange de chromite ACrO_2 et de chromate. Le résidu est constitué par du chromite pur si la pyrolyse est effectuée en atmosphère réductrice.

Quant aux thiochromites, BCr_2S_4 , ils pouvaient être préparés à partir de deux types de "précurseurs" :

- le bichromate de BRIGGS : $\text{B(Py)}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$

- le sel de MEISENHEIMER : $\text{B} \left[(\text{Py})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right]_2$

où B = Zn, Cd, Hg, Mn, Co, Ni.

Soumis à un chauffage progressif à l'air, les sels de BRIGGS subissent une décomposition explosive au voisinage de 200°C , par contre la pyrolyse est beaucoup moins brutale en présence d'hydrogène sulfuré. La thermolyse des oxalates complexes de MEISENHEIMER se produit, à l'air, à des températures comprises entre 400°C et 500°C . Si, dans ces conditions, le résidu est constitué la plupart du temps par du chromite, BCr_2O_4 , plus ou moins bien cristallisé, il importe de signaler que les combinaisons du nickel conduisent invariablement à du chromate, NiCrO_4 , stable jusqu'à 1000°C .

2-2-2 - Examen des produits obtenus

2-2-2-1 - Résultats de l'analyse chimique

La pyrolyse des bichromates de BRIGGS, effectuée dans une atmosphère renfermant des proportions égales, d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène aboutit dès 350°C à un résidu dont la composition déterminée par analyse chimique (Tableau XXI) correspond à celle du thiochromite. Si la sulfuration demeure complète en opérant en présence d'hydrogène sulfuré pur, le produit renferme alors des proportions plus ou moins importantes de soufre "libre" provenant de la dissociation du gaz sulfhydrique. Ainsi la combinaison du

TABLEAU XXI

Analyses chimiques des thiochromites obtenues à 350° C à partir des bichromates de BRIGGS

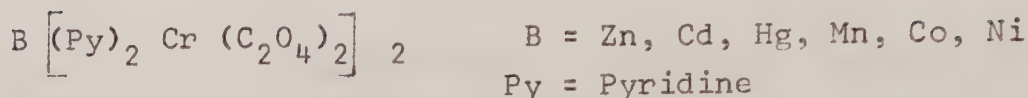
Thiochromite	% Métal		% Chrome		% Soufre	
	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé
ZnCr_2S_4	21,96	21,8	34,95	34,7	43,09	43,3
CdCr_2S_4	32,61	32,5	30,18	30,0	37,21	37,4
HgCr_2S_4	46,34	45,6	24,03	23,9	29,63	30,0
MnCr_2S_4	19,13	18,9	36,22	35,8	44,65	44,5
CoCr_2S_4	20,24	20,0	35,72	35,3	44,04	44,2
NiCr_2S_4	20,18	19,8	35,75	35,3	44,07	44,4
FeCr_2S_4 *	19,38	19,2	36,10	36,1	44,52	44,2
AgCrS_2	48,15	48,5	23,21	22,8	28,64	28,6

* Précurseur $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{CrO}_4)_2$

nickel, préparée à 450° C, correspond à la composition suivante :

	% Ni	% Cr	% S
trouvé	18,2	32,7	49,1
calculé	20,18	35,75	44,07

Quant aux sels complexes de MEISENHEIMER :



qui se décomposent à des températures voisines de 500° C, il importe d'effectuer le traitement par l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène à 450° C pour aboutir à une sulfuration complète. Puisque de tels précurseurs, dont la préparation est souvent laborieuse, réagissent moins aisément avec l'hydrogène sulfuré que les bichromates de BRIGGS, nous nous sommes plutôt adressé à ces derniers pour fabriquer les thiochromites envisagés dans notre travail.

Quel que soit le composé de départ, bichromate simple ($A_2Cr_2O_7$) ou oxalate de WERNER ($A \left[(H_2O)_2 Cr(C_2O_4)_2 \right]$) soumis à la sulfuration, la formation complète du thiochromite alcalin, $ACrS_2$, ne peut être envisagée avant 500° C. Si les résultats de nos analyses chimiques rassemblées dans le Tableau XXII font apparaître l'analogie entre les produits obtenus dans les deux cas, il importe de souligner toutefois que la pyrolyse du complexe de WERNER conduit à un résidu pulvérulent réagissant facilement avec l'hydrogène sulfuré. Traité dans les mêmes conditions, le bichromate fournit une masse solide, compacte, résultant souvent d'une fusion du sel de départ, il n'est pas étonnant alors que la sulfuration soit plus laborieuse.

Si on poursuit l'action de l'hydrogène sulfuré à des températures plus élevées, la composition du résidu demeure invariable, comme en témoignent nos résultats analytiques (Tableau XXIII) effectuées sur des produits obtenus à 800° C.

TABLEAU XXII

*Analyses chimiques des thiochromites alcalins obtenus à 500° C
à partir des bichromates alcalins (B) ou des sels com-
plexes de WERNER (W)*

Thiochro- mites	Précur- seur	% Métal		% Chrome		% Soufre	
		calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé
LiCrS ₂	B		5,69		42,5		52,1
	W	5,64	5,64	42,26	42,3	52,10	52,0
NaCrS ₂	B		16,6		37,5		46,1
	W	16,52	16,4	37,38	37,3	46,10	46,1
KCrS ₂	B		25,2		33,5		41,3
	W	25,19	25,2	33,5	33,5	41,31	41,2

TABLEAU XXIII

Analyses chimiques des thiochromites obtenus à 800° C

Thiochromi- tes	% Métal		% Chrome		% Soufre	
	Théorique	Trouvé	Théorique	Trouvé		Trouvé
ZnCr_2S_4	21,96	21,9	34,95	34,9	43,09	43,1
CdCr_2S_4	32,61	32,8	30,18	30,1	37,21	37,1
HgCr_2S_4 *	46,34	45,7	24,03	23,9	29,63	30,1
MnCr_2S_4	19,13	18,9	36,22	35,9	44,65	44,2
CoCr_2S_4	20,24	20,1	35,72	35,5	44,04	44,0
NiCr_2S_4	20,18	20,0	35,75	35,5	44,07	44,3
FeCr_2S_4	19,38	19,2	36,10	36,1	44,52	44,2
LiCrS_2	5,64	5,69	42,26	42,2	52,10	52,0
NaCrS_2	16,52	16,5	37,38	37,6	46,10	45,7
KCrS_2	25,19	24,9	33,50	33,5	41,31	40,0
AgCrS_2	48,15	48,7	23,21	23,0	28,64	28,3

* Obtenu à 500° C.

Cependant il faut signaler que la combinaison renfermant du mercure se décompose au delà de 500° C par sublimation de sulfure de mercure HgS.

2-2-2-2 - Résultats de l'analyse radiocristallographique

Les diagrammes X effectués sur les résidus de sulfuration obtenus soit à 350° C, soit à 500° C fournissent un système de raies de diffraction larges correspondant uniquement à celles du thiochromite. Par contre les spectres des produits résultant ^{de la sulfuration} des différents sels de départ par l'hydrogène sulfuré à 800° C correspondent à un ensemble de raies très fines qui peuvent être attribuées sans ambiguïté à celles du thiochromite.

A titre d'exemple nous donnons les enregistrements spectrophotométriques des deux debye-rogrammes effectués sur un thiochromite de zinc obtenu à 350° C et 800° C (figure 4) et un thiochromite de sodium préparé à 500° C et 800° C (figure 5).

Les résultats de nos mesures de paramètres cristallins réalisées sur les thiospinelles, BCr_2S_4 , (B = Zn, Cd, Hg, Mn, Co, Fe) sont en accord avec les valeurs admises jusqu'à présent (Tableau XXIV). Dans les Tableaux XXV, XXVI, XXVII et XXVIII) nous comparons de la même manière les distances interréticulaires des thiochromites, NiCr_2S_4 , NaCr_2S_4 , KCrS_2 et AgCrS_2 dont les systèmes cristallins sont plus complexes. Pour la structure cristalline du sulfure mixte, LiCrS_2 , nous nous contentons de présenter les distances interréticulaires de ce composé nouveau (84) -Tableau XXIX).

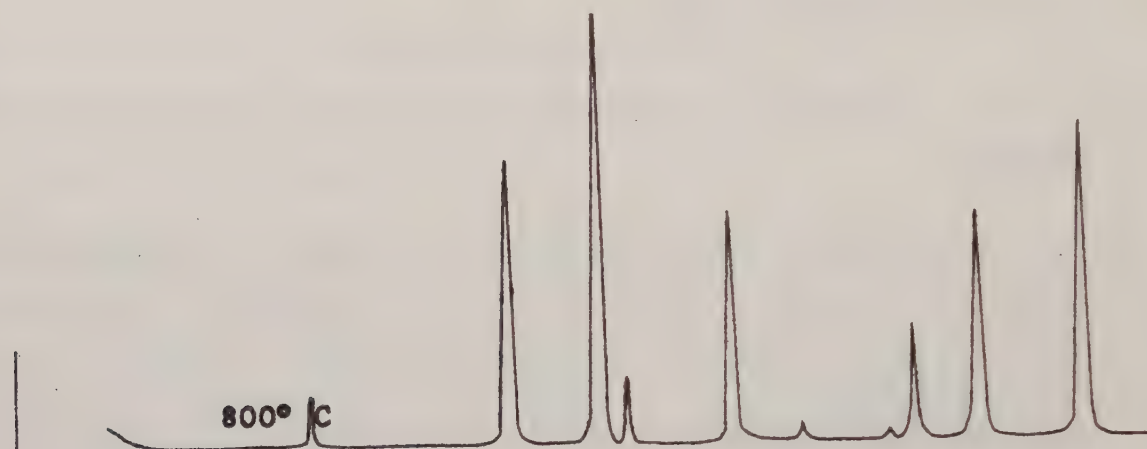
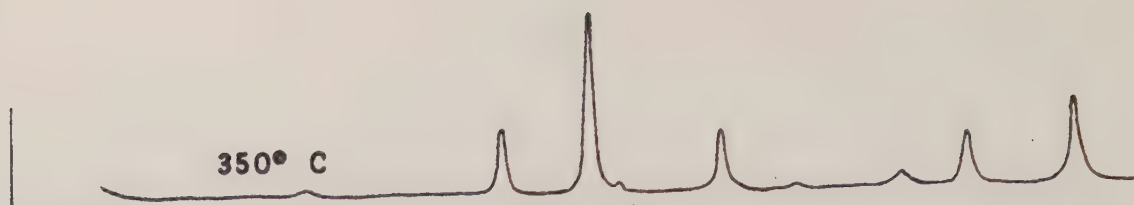


Figure 4

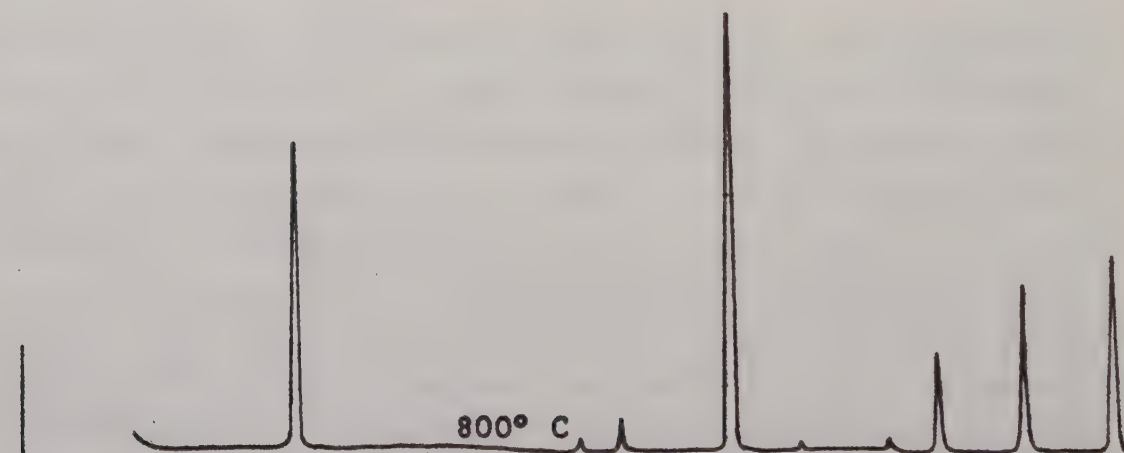
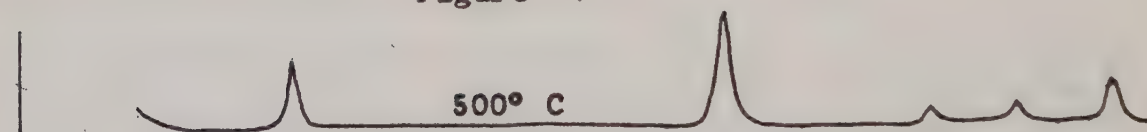


Figure 5

TABLEAU XXIV

<i>Paramètres cristallographiques des thiochromites</i>			
Thiochromi- tes	mesuré a (Å) par nous	signalé a (Å) dans la littéra- ture	Référence
ZnCr ₂ S ₄	9,98 ⁺ 0,05	9,986 ⁺ 0,002 9,974	(9) (54)
CdCr ₂ S ₄	10,23 ⁺ 0,05	10,207	(54)
HgCr ₂ S ₄	10,21 ⁺ 0,05	10,207	(38)(54)
MnCr ₂ S ₄	10,13 ⁺ 0,05	10,110 ⁺ 0,002 10,129	(9) (59)
CoCr ₂ S ₄	9,94 ⁺ 0,05	9,934	(59)
FeCr ₂ S ₄	9,98 ⁺ 0,05	9,995 ⁺ 0,002 9,982	(55)

TABLEAU XXV

Identification du sulfure $NiCr_2S_4$

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Distances interréticulaires observées :

par nous		par Jellinek (47)		par nous		par Jellinek (47)	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
5,57	M	5,57	40	2,509	M	2,514	35
5,28	f	5,28	I5	2,191	tf	2,197	10
5,17	M	5,19	35	2,040	tF	2,046	100
3,268	f	3,273	20	2,029	F	2,024	85
3,178	f	3,176	20	2,005	M	2,010	40
3,101	f	3,118	20	1,939	f	1,941	20
2,955	F	2,960	65	1,753	tf	1,764	10
2,618	F	2,630	85	1,707	F	1,714	90
2,592	M	2,590	50	1,555	tf	1,566	20

ANALYSE CHIMIQUE

	% Ni	% Cr	% S
d'après nous	20,0	35,5	44,3
Théorique	20,18	35,75	44,07

F = forte

tF = très forte

M = moyenne

f = faible

tf = très faible.

TABLEAU XXVI

Identification du sulfure Na CrS_2

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Distances interréticulaires observées :

par nous		par RÜDORFF (76)		par nous		par RÜDORFF (76)	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
6,528	F	6,533	M	2,163	f	2,172	tf
3,248	f	3,257	tf	2,061	F	2,067	M
3,035	M	3,035	f	1,909	F	1,913	F
2,941	tf	2,931	tf	1,773	F	1,772	F
2,598	F	2,587	tF	1,711	M	1,710	M
2,413	f	2,417	tf				

ANALYSE CHIMIQUE

	% Na	% Cr	% S
d'après nous	16,5	37,6	45,7
théorique	16,52	37,38	46,10

F = forte

tF = très forte

M = moyenne

f = faible

tf = très faible

TABLEAU XXVII

Identification du sulfure K CrS₂

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Distances interréticulaires observées :

par nous		par RÜDORFF (76)		par nous		par RÜDORFF (76)	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
7,098	M	7,009	M	2,027	M	2,028	F
3,570	f	3,520	f	1,802	F	1,814	F
2,999	f	3,011	tf	1,752	M	1,760	F
2,698	tF	2,705	tF	1,648	f	1,643	M
2,363	tf	2,357	f	1,606	f	1,612	f
2,181	f	2,171	M	1,499	M	1,502	M

ANALYSE CHIMIQUE

	% K	% Cr	% S
d'après nous	24,9	33,5	40,0
théorique	25,13	33,50	41,31

F = forte

tF = très forte

M = moyenne

f = faible

tf = très faible.

TABLEAU XXVIII

Identification du sulfure Ag CrS_2

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Distances interréticulaires observées :

par nous		par HAHN		par nous		par HAHN	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
6,86	tf	6,91	5	1,701	M	1,702	20
3,41	M	3,403	30	1,589	f	1,580	10
2,995	F	2,988	80	1,547	tf	1,552	5
2,888	M	2,897	30	1,500	tf	1,498	5
2,599	f	2,600	10	1,449	tf	1,449	5
2,432	M	2,434	40	1,386	tf	1,386	1
2,267	f	2,275	5	1,340	f	1,339	20
2,099	tF	2,096	100	1,318	f	1,318	30
1,947	F	1,959	70	1,300	tf	1,301	5
1,743	F	1,741	60	1,217	M	1,219	30
				1,175	f	1,178	20

ANALYSE CHIMIQUE

	% Ag	% Cr	% S
d'après nous	48,7	23,0	28,3
théorique	48,15	23,21	28,64

F = forte tF = très forte M = moyenne
f = faible tf = très faible

TABLEAU XXIX

Diagramme de poudre du sulfure LiCrS_2					
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
6,000	f	1,725	M	1,137	f
2,976	tf	1,665	M	1,113	f
2,673	F	1,502	tf	1,062	f
2,466	f	1,452	f	0,9 982	tf
2,125	F	1,339	f	0,9 863	f
2,056	tf	1,202	f		

F = forte

f = faible

M = moyenne

tf = très faible.

Il importe de souligner que parmi tous les produits envisagés, les spectres de diffraction X ne comportent jamais d'autres raies que celles attribuables au thiochromite. Lorsque ce sulfure mixte est obtenu à basse température (350°C ou 500°C) il se présente dans un état de grande finesse cristalline. Disposant de telles phases homogènes nous avons pu faire grossir à volonté dans certaines limites la taille des cristallites en les soumettant à des recuits dans des conditions variées (température et temps).

2 - 3 - CONCLUSIONS.

En définitive les thiochromites de métaux bivalents, BCr_2S_4 (B = Zn, Cd, Hg, Mn, Co, Ni) et les thiochromites d'argent, AgCrS_2 résultent de la décomposition en atmosphère sulfurante à 350°C des bichromates de BRIGGS ; les thiochromites alcalins ACrS_2 (A = Li, Na, K) sont obtenus directement à 500°C à partir des complexes oxaliques de WERNER. Enfin le sulfure mixte, FeCr_2S_4 , apparaît dès 350°C dans le résidu de sulfuration du chromate double : $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{CrO}_4)_2$.

Sans prétendre étudier le mécanisme de la sulfuration et de la formation de l'ensemble de ces sulfures mixtes à des températures relativement basses, il peut être intéressant de savoir si la pyrolyse du précurseur conduit d'abord à un oxyde mixte qui réagit ensuite avec l'hydrogène sulfuré pour aboutir au thiochromite.

Par décomposition à l'air effectuée à 400°C , 600°C , et 800°C d'un précurseur convenablement choisi, nous avons obtenu trois échantillons de chromite de zinc, ZnCr_2O_4 , correspondant à des degrés d'organisation cristalline variables. Comme en témoigne l'aspect des diffractogrammes représenté sur la figure 6, de tels oxydes mixtes présentent un grain cristallin d'autant plus fin qu'ils ont été préparés à plus basse température. Ces trois phases de réactivité différente ont été ensuite soumises à l'action de l'hydrogène sulfuré pendant des périodes ne dépassant pas 8 heures à la température à laquelle elles avaient été obtenues. Par analyse chimique nous avons pu constater

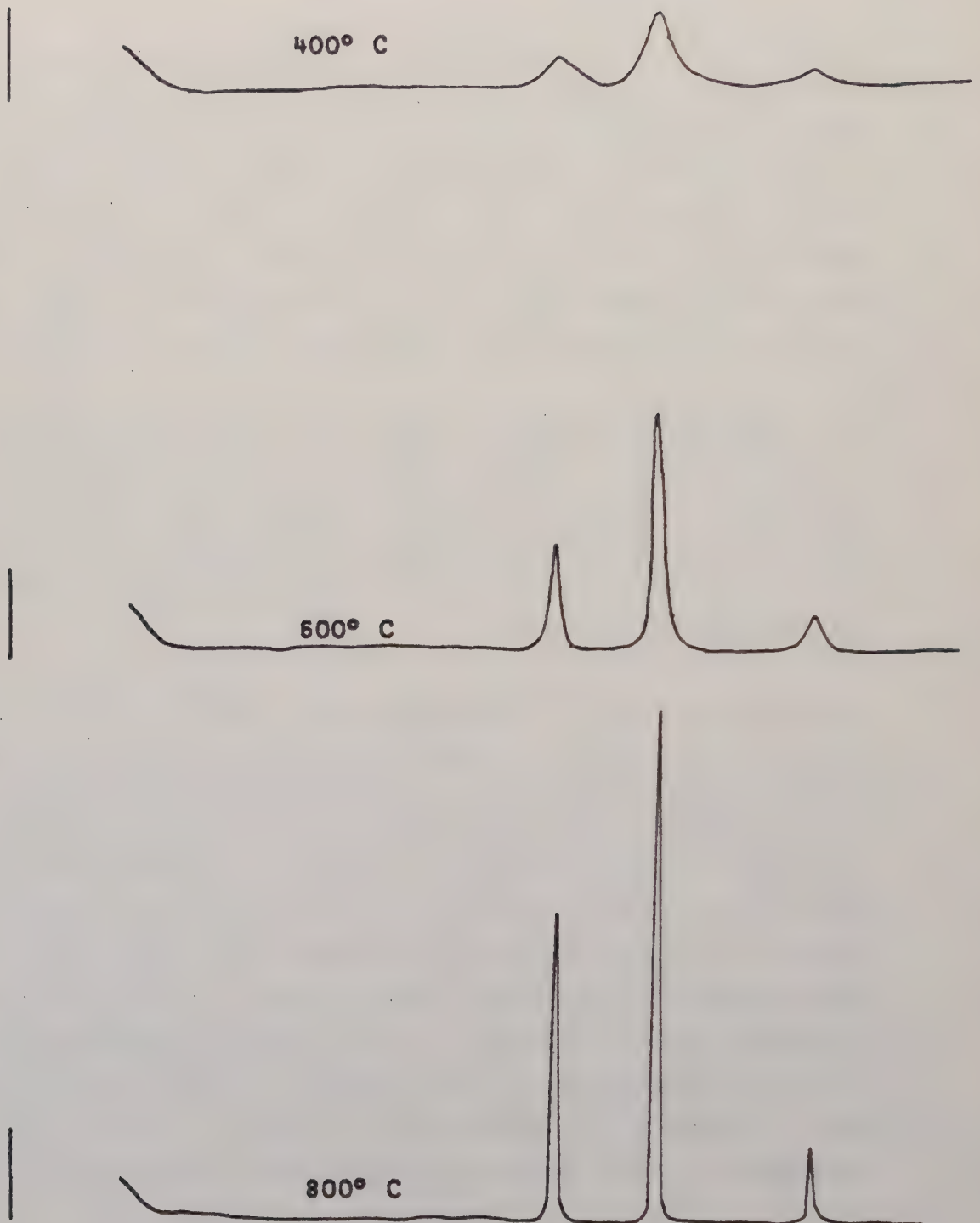


Figure 6

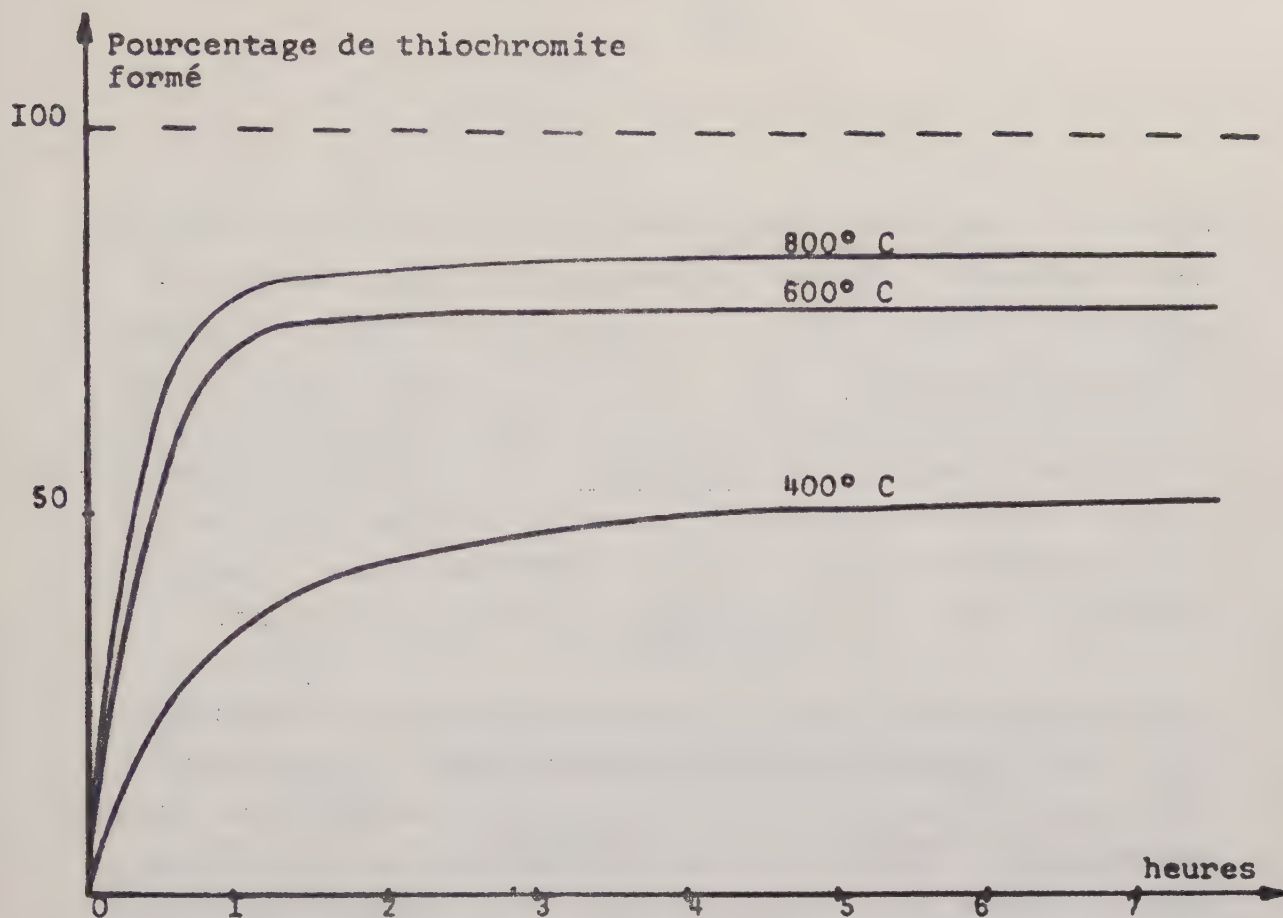


Figure 7

que la fixation de soufre sur le résidu est d'autant plus importante que la température de sulfuration est plus élevée ; cependant le remplacement de l'oxygène par le soufre n'est jamais total dans les conditions envisagées (figure 7) Enfin l'analyse radiocristallographique montre que le résidu est toujours constitué par les deux phases : le thiochromite, ZnCr_2S_4 , et le chromite ZnCr_2O_4 .

Rappelons que HERTEL et VON HOLT (43) ont été contraints de sulfurer pendant plusieurs jours à 400° C un chromate de zinc obtenu à 500° C pour former complètement du thiochromite de zinc. De tels résultats en parfait accord avec les nôtres font apparaître la difficulté que l'on

éprouve à remplacer complètement par du soufre, l'oxygène déjà fortement lié dans un réseau cristallin encore mal organisé d'oxyde mixte. Puisque nous avons pu obtenir un sulfure mixte dès 350° C ou 500° C selon les cas, nous avons de bonnes raisons de croire que la sulfuration s'effectue en grande partie au moment de la pyrolyse du précurseur. C'est précisément parce que l'oxyde mixte ne peut apparaître dans de telles conditions, que le sulfure mixte se forme plus facilement et plus complètement.

Enfin nous avons vu que la plupart des thiochromites obtenus à des températures relativement basses présentaient une grande finesse cristalline et par conséquent une grande réactivité. Afin de mettre en évidence une telle propriété par un test chimique nous avons soumis à une attaque par un acide minéral (HNO_3) dans les mêmes conditions (température et temps) deux échantillons de thiochromite de zinc : l'un obtenu à 350° C, l'autre à 800° C. L'analyse chimique du chrome passé en solution indique une nette différence de réactivité entre ces deux composés puisque le taux d'attaque s'abaisse de 95 % à 14 % quand la température passe de 350 à 800° C. Comme nous l'avons vu à propos des sulfures de chrome, un choix judicieux de la température de sulfuration permet d'obtenir une finesse de grain et par conséquent une réactivité bien déterminée.

CHAPITRE IV

SOLUTIONS SOLIDES DE SULFURES
DE CHROME ET DE VANADIUM

Dans le précédent chapitre, nous avons examiné la préparation des sulfures mixtes renfermant, à côté du chrome, un métal univalent ou bivalent. Ces thiochromites déjà connus pour la plupart répondaient en général à une stoechiométrie très stricte.

On pouvait cependant envisager l'existence d'autres sulfures mixtes, contenant dans leur composition deux éléments de transition voisins tels que le chrome et le vanadium. Nous verrons, en effet, que les différentes phases simples des deux systèmes chrome-soufre, d'une part et vanadium-soufre d'autre part, présentent certaines analogies. Or, jusqu'à présent très peu de phases mixtes à base de chrome et de vanadium ont été signalées à notre connaissance.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier la sulfuration de composés renfermant du chrome et du vanadium puis la désulfuration des produits obtenus. Nous avons enfin envisagé également les possibilités de réaction à l'état solide, entre les différents sulfures simples de chrome et de vanadium.

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

1 - 1 - ETUDE COMPARATIVE DES SULFURES DE CHROME ET DE VANADIUM.

Bien que l'étude du système vanadium-soufre ait fait l'objet de nombreuses publications (7) (21) (37) (45) (49), il ne semble pas que toutes les phases soient caractérisées de façon nette. Néanmoins l'existence de deux phases monocliniques : V_2S_3 et V_3S_4 et d'une phase hexagonale VS ne saurait être mise en doute.

Nous avons représenté sur la figure 8 les domaines d'homogénéité

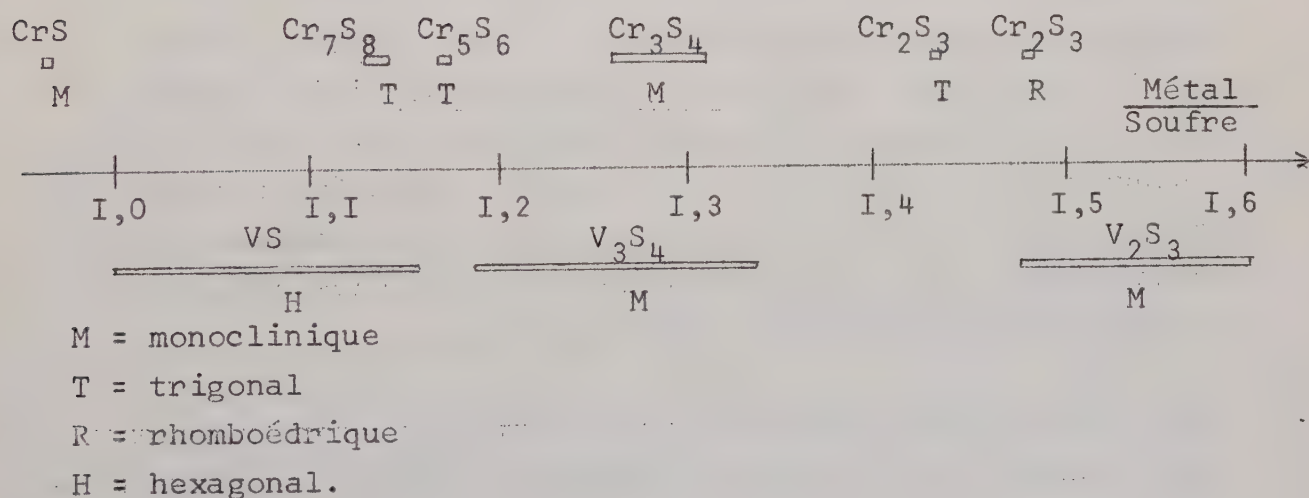


Figure 8

néité des diverses structures présentées par les sulfures de vanadium comparés à ceux des sulfures de chrome déjà examinés

dans notre deuxième chapitre.

Les analogies qui se manifestent entre les deux systèmes peuvent être attribuées d'une part à la ressemblance des deux métaux envisagés et d'autre part à la généralité des règles qui président à l'édification du réseau cristallin des sulfures des éléments de transition. En effet de tels sulfures métalliques peuvent être considérés, rappelons le, comme un assemblage sensiblement compact de gros atomes de soufre à l'intérieur duquel certains sites sont occupés par le métal nettement plus petit. Le degré d'occupation de ces sites cristallographiques fixe à la fois la composition et la structure des phases, les différents types de structure résultant de déformations plus ou moins importantes de l'assemblage hexagonal des atomes de soufre.

On conçoit donc que deux atomes métalliques de nature différente mais de propriétés et de dimensions voisines puissent se loger dans l'arrangement des atomes de soufre sans provoquer de grosses perturbations. Ainsi, HOLT, BOUCHARD et WOLD (44) ont montré que le réseau monoclinique du sulfure Cr_3S_4 subissait seulement une légère déformation sans changement de symétrie si un atome de chrome était substitué par un atome de vanadium ; ces auteurs aboutissaient à des conclusions analogues en remplaçant du vanadium par du chrome dans la phase V_3S_4 (Tableau XXX).

Les deux composés signalés par WOLD et ses collaborateurs représentent les deux seuls exemples de sulfures mixtes à base de chrome et de vanadium ; il importait donc de reprendre l'étude de ces phases et de l'étendre aux autres compositions.

TABLEAU XXX

<i>Paramètres cristallographiques de composés monocliniques décrits par WOLD (44)</i>				
Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Cr_3S_4	5,94	3,42	11,24	91,60
VCr_2S_4	5,95	3,38	11,22	91,50
CrV_2S_4	5,89	3,33	11,29	92,02
V_3S_4	5,86	3,28	11,36	92,04

1 - 2 - OBTENTION DES SULFURES SIMPLES ET MIXTES.

L'analogie des systèmes chrome-soufre et vanadium-soufre se retrouve également dans les préparations des différents sulfures sur lesquelles nous passerons rapidement.

Les sulfures simples de vanadium ont été obtenus soit par action de gaz sulfuré (hydrogène sulfuré ou sulfure de carbone) sur un composé de vanadium comme le sesquioxyde (7) ou le sulfate de vanadyle (83) soit par enlèvement de soufre à un sulfure supérieur par action de l'hydrogène ou du vide en régime dynamique. Ces deux modes d'obtention ont permis à TUDO (83) de préparer par action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de vanadyle le sulfure VS_4 à partir duquel les phases V_2S_3 , V_3S_4 et VS ont pu être obtenues au cours d'un traitement approprié par l'hydrogène.

Une troisième méthode utilisée pour préparer les sulfures simples ou mixtes de vanadium consiste à faire réagir entre eux soit les éléments soufre, vanadium et éventuellement chrome, soit, dans le cas des sulfures mixtes, les sulfures de chrome et de vanadium obtenus indépendamment. Les inconvénients de cette méthode connue sous le nom de "Méthode Céramique" ont été présentés aux chapitres II et III et nous ne jugeons pas utile d'y revenir. Signalons que c'est par réaction des éléments que HOLT, BOUCHARD et WOLD (44) ont obtenu les composés VCr_2S_4 et CrV_2S_4 à des températures comprises entre 800 et 1 000° C.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE

Au cours de notre travail, un certain nombre de composés renfermant du chrome et du vanadium ont été soumis à une thermolyse en présence d'hydrogène sulfuré, puis les résidus de sulfuration ont été partiellement désulfurés par recuit en atmosphère d'hydrogène. Nous avons ensuite comparé les résultats ainsi obtenus avec ceux auxquels on aboutit en faisant réagir des sulfures simples de chrome et de vanadium.

2 - 1 - SULFURATION DES PRODUITS RENFERMANT DU CHROME ET DU VANADIUM.

2 - 1 - 1 - Conditions expérimentales

2-1-1-1 - Choix et obtention des produits de départ

Comme nous l'avons déjà fait remarquer (chapitre II) il importe de soumettre à l'action de l'hydrogène sulfuré des phases réactives si l'on veut aboutir à une sulfuration complète à des températures inférieures à 500° C. Par ailleurs, afin de pouvoir couvrir toute la gamme des compositions possibles, il était souhaitable de disposer de produits de départ dans lesquels la proportion des deux métaux puisse varier de façon continue.

D'après les résultats que nous avons obtenus dans le cas des sulfures simples de chrome, nous avons fixé notre choix sur les trois sortes de composés suivants :

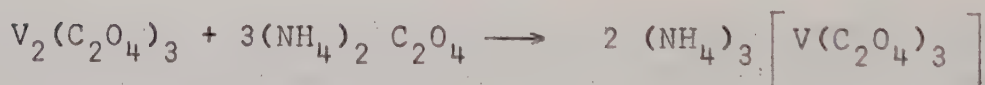
I - des mélanges de complexes organiques du type :
 $(\text{NH}_4)_3 \left[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right]$, 3 H_2O et $(\text{NH}_4)_3 \left[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right]$, 3 H_2O
 ou de composés minéraux tels que :

bichromate et vanadate d'ammonium
 ou oxyde hydraté de chrome III et oxyde hydraté de vanadium IV.

2 - des complexes mixtes organiques du type :
 $(\text{NH}_4)_3 \left[\text{V}_u \text{Cr}_{\text{I}-u} (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right]$, 3 H_2O

3 - des oxydes hydratés coprécipités à partir des solutions aqueuses de sels de chrome III et de vanadium IV.

La préparation de l'oxalate complexe de vanadium III est inspirée de celle du complexe $\text{K}_3 \left[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right]$, 3 H_2O décrite dans "INORGANIC SYNTHESSES" (II). Elle est basée sur les réactions :



L'oxalate complexe cristallise avec trois molécules d'eau.

Le sulfate de vanadium III qui est stable à l'air comme l'ont montré CLAUNCH et JONES (23) provient de la réduction par le soufre de l'oxyde V_2O_5 dissous dans l'acide sulfurique :



La réduction a été réalisée entre 170 et 200° C pendant 24 heures. Le sulfate de vanadium précipite peu à peu. Après séparation par filtration, le soufre qui n'a pas réagi est extrait du précipité par du sulfure de carbone.

Par syncrystallisation de solutions aqueuses renfermant diverses proportions de complexes oxaliques de chrome (III) :

$(\text{NH}_4)_3 [\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ et de vanadium III : $(\text{NH}_4)_3 [\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, nous avons préparé toute une série d'oxalates mixtes répondant à la formule générale suivante :



où u représente le taux de substitution du chrome par le vanadium.

Ces composés organiques subissant une très forte diminution de poids durant leur pyrolyse, nous leur avons généralement préféré des coprécipités d'oxydes hydratés qui ne présentent pas cet inconvénient (75). Ceux-ci sont obtenus en ajoutant un excès d'ammoniaque à une solution de chrome III et de vanadium IV. Après filtration, lavage et séchage à l'étuve (100°, 12 heures) il est bon de vérifier la composition par analyse chimique.

Les mélanges ont été préparés par broyage de leurs composants dans un mortier d'agate à partir des produits préparés comme indiqué ci-dessus ou des produits commerciaux dans le cas du bichromate et du métavanadate d'ammonium.

Pour l'ensemble des produits soumis à la sulfuration, nous avons

choisi des compositions correspondant à des rapports atomiques simples entre les proportions de chrome et de vanadium :

$$\frac{\text{chrome}}{\text{vanadium}} = \frac{4}{1} ; \frac{2}{1} ; \frac{1}{1} ; \frac{1}{2} ; \frac{1}{4}$$

2-1-1-2 - Conditions de sulfuration

Le protocole opératoire ne diffère pas de celui déjà décrit dans les deux chapitres précédents. Les différents produits de départ ont été décomposés en atmosphère d'hydrogène sulfuré en élevant progressivement la température jusqu'à éventuellement 1 000° C , puis le traitement sulfurant était maintenu pendant 8 heures à la température choisie. Comme nous l'avons indiqué précédemment, la durée de l'opération était fixée à 8 heures, période suffisamment longue pour aboutir à des résultats reproductibles.

Du fait qu'ils étaient obtenus à des températures relativement basses, certains résidus étaient finement cristallisés comme en témoigne la largeur des raies de diffraction observée sur leur diagramme X. Pour améliorer l'organisation cristalline, nous avons recuit les résidus dans des ampoules de silice en l'absence d'air pour éviter toute oxydation. Chaque échantillon était recuit 16 heures à 1 000° C après avoir été réparti dans deux ampoules dont l'une était ensuite "trempée à l'air" et l'autre refroidie lentement (20° C/heure). Ces deux traitements thermiques permettaient ainsi une étude de la stabilité du sulfure.

2-1-2 - Examen des produits obtenus

2-1-2-1 - Analyse chimique

Nos déterminations analytiques, effectuées selon les techniques décrites dans notre premier chapitre, ont porté essentiellement sur le chrome, le vanadium et le soufre. Les résultats obtenus se sont révélés alors identiques quelle que soit la nature du composé de départ soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré.

Si la sulfuration devient totale dès 450° C, il convient de noter toutefois que le rapport soufre/métaux supérieur à 1,5 aux basses températures tend vers cette limite lorsque la température de traitement augmente. Comme nous l'avons déjà remarqué à propos des sulfures simples de chrome, ceci provient ici encore, de petites quantités de soufre non combiné qui peuvent être éliminées soit par lavage au sulfure de carbone, soit par recuit à des températures supérieures à 500° C.

Nous donnons à titre d'exemple dans le Tableau XXXI les résultats de l'analyse chimique des différents résidus de sulfuration effectuée à 450 et 800° C sur des coprécipités d'oxydes hydratés. D'une manière générale la composition de tels résidus peut s'exprimer par une formule brute du type suivant :

$V_u Cr_{I-u} S_{I,5}$ avec $u = 0,20 ; 0,33 ; 0,50 ; 0,67 ; 0,80$.

Des tableaux de chiffres identiques, non reproduits ici, ont été obtenus pour les résidus provenant de la sulfuration des complexes mixtes ou des mélanges de sels de chrome et vanadium.

TABLEAU XXXI

Analyses chimiques des résidus de sulfuration de coprécipités d'oxydes hydratés de chrome (III) et de vanadium (IV).

Composition du résidu obtenu à 450° C

Essai	% V	% Cr	% S	Formule
I	0	50,4	49,4	$\text{CrS}_{1,60}$
2	9,98	40,7	49,3	$\text{V}_{0,20}\text{Cr}_{0,80}\text{S}_{1,57}$
3	16,6	34,0	49,4	$\text{V}_{0,33}\text{Cr}_{0,67}\text{S}_{1,57}$
4	25,0	25,5	49,3	$\text{V}_{0,50}\text{Cr}_{0,50}\text{S}_{1,57}$
5	33,2	16,9	49,6	$\text{V}_{0,67}\text{Cr}_{0,33}\text{S}_{1,59}$
6	40,0	10,2	49,5	$\text{V}_{0,80}\text{Cr}_{0,20}\text{S}_{1,58}$
7	48,3	0	51,5	$\text{VS}_{1,70}$

Composition du résidu obtenu à 800° C

Essai	% V	% Cr	% S	Formule
8	0	51,6	48,3	$\text{CrS}_{1,52}$
9	10,1	41,1	48,5	$\text{V}_{0,20}\text{Cr}_{0,80}\text{S}_{1,54}$
10	16,9	34,5	48,6	$\text{V}_{0,33}\text{Cr}_{0,67}\text{S}_{1,52}$
11	25,4	25,9	48,6	$\text{V}_{0,50}\text{Cr}_{0,50}\text{S}_{1,52}$
12	34,0	17,3	48,5	$\text{V}_{0,67}\text{Cr}_{0,33}\text{S}_{1,52}$
13	40,9	10,4	48,4	$\text{V}_{0,80}\text{Cr}_{0,20}\text{S}_{1,51}$
14	51,3	0	48,7	$\text{VS}_{1,51}$

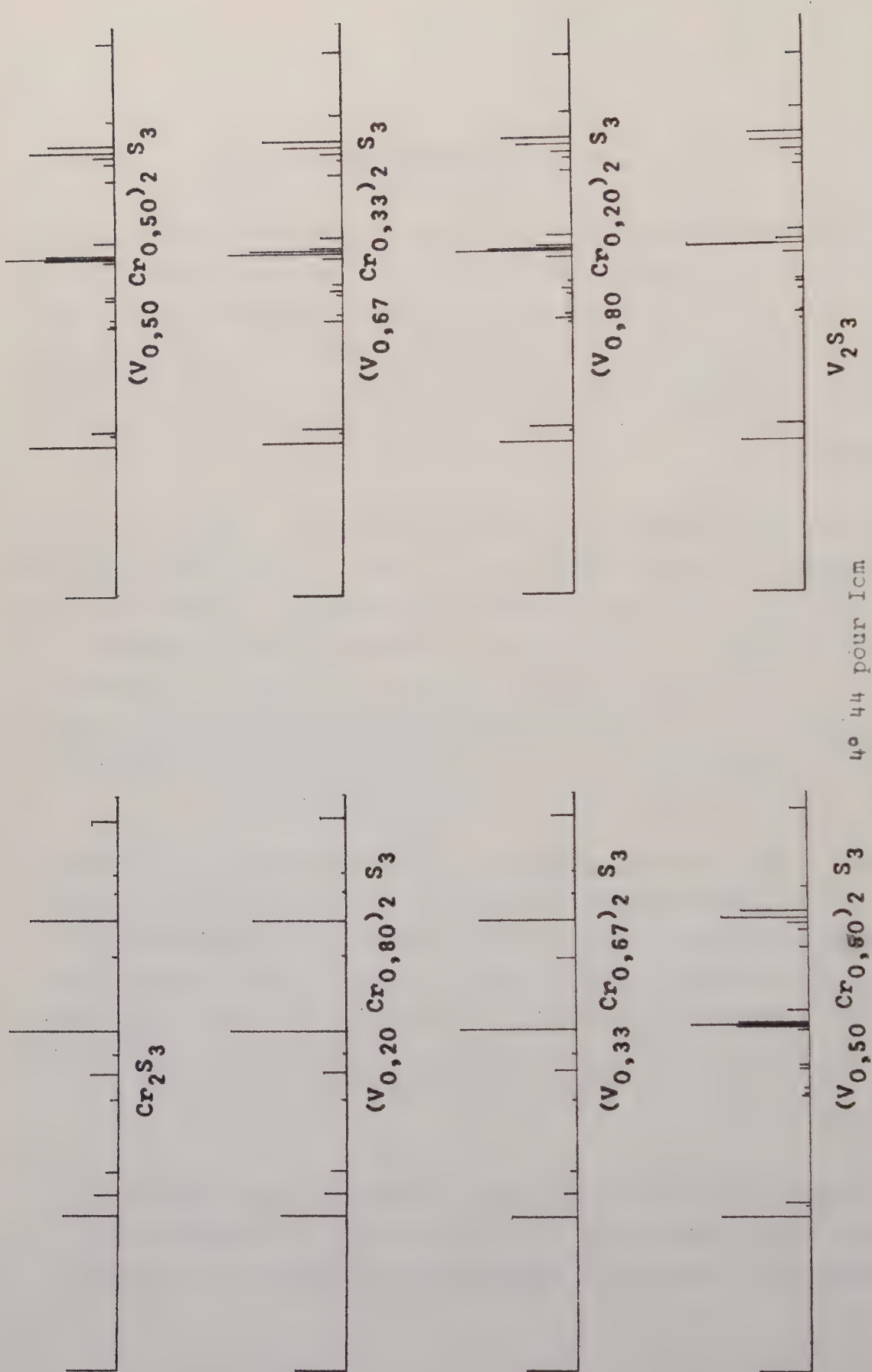
2-1-2-2 - Analyse radiocristallographique

Les produits obtenus à 450° C fournissent des spectres de diffraction à raies larges en raison de la finesse du grain cristallin des produits obtenus. L'allure du spectre n'est pas modifiée par recuit ; on remarque simplement un affinement des raies dû au grossissement des cristallites. La vitesse de refroidissement n'a aucune influence sur la nature de la phase obtenue.

Tandis que la composition globale du résidu de sulfuration ne permet pas, comme nous venons de le voir, de faire une distinction entre les différents produits de départ, la nature des phases indiquée par les spectres de rayons X, elle, en dépend. Tous les échantillons résultant de la sulfuration d'un mélange quelle que soit sa composition présentent des diagrammes identiques complexes sur lesquels il est facile d'identifier les phases Cr_2S_3 rhomboédrique et V_2S_3 monoclinique.

L'examen radiocristallographique révèle par contre une analogie complète de comportement vis à vis de la sulfuration des composés oxaliques mixtes et des oxydes hydratés coprécipités. Ainsi, les différents résidus de sulfuration des coprécipités d'oxydes hydratés fournissent, en fonction de leur composition deux familles de spectres de diffraction X comme en témoignent leurs enregistrements spectrophotométriques rassemblés dans la figure 9.

Une première série de diagrammes X présente des systèmes de raies de diffraction très voisins de celui du sesquisulfure rhomboédrique, lorsque la composition du produit est comprise



θ croissant de gauche à droite

Figure 9

entre celles des sulfures Cr_2S_3 et $(\text{V}_{0,33}\text{Cr}_{0,67})_2\text{S}_3$.

Une deuxième série de spectres correspondant à toutes les autres compositions sont analogues à celui du sesquisulfure de vanadium V_2S_3 .

2 - 2 - DESULFURATION DES SULFURES OBTENUS.

2-2-1 - Conditions expérimentales

Comme nous l'avons mentionné dans notre deuxième chapitre, sous l'effet de chauffages effectués en atmosphère d'hydrogène, le sulfure simple de chrome Cr_2S_3 est susceptible de perdre des proportions importantes de soufre et de conduire à toute une série de sulfures "inférieurs". Selon TUDO (83) les sulfures de vanadium et notamment V_2S_3 subissent des transformations analogues lorsqu'ils sont traités dans les mêmes conditions.

Il nous est donc apparu intéressant d'examiner le comportement thermique en présence d'hydrogène des différents résidus de sulfuration des oxalates mixtes ou des coprécipités d'oxydes hydratés. En effet, de tels résidus semblaient constitués par une seule phase cristallisant selon les proportions respectives des deux métaux dans un système proche de celui de Cr_2S_3 ou de celui de V_2S_3 .

Ici encore, nous nous sommes inspirés du protocole opératoire déjà décrit à propos de la désulfuration du sesquisulfure de chrome. Le produit de départ réparti en couche mince dans une nacelle est porté sous courant d'hydrogène jusqu'à des températures pouvant atteindre $1\ 000^\circ\text{C}$ puis maintenu dans ces

conditions pendant des durées variables. Enfin l'échantillon refroidi rapidement en maintenant le courant d'hydrogène est soumis à l'analyse chimique et radiocristallographique.

Comme nous le verrons par la suite, un certain nombre de produits obtenus ainsi à des températures voisines de 500° C étaient souvent mal cristallisés. Ils ont donc été récuits pendant 16 heures à 1 000° C en l'absence d'air dans un tube de silice. Afin d'éprouver la stabilité thermique des phases préparées ainsi, celles-ci ont été refroidies soit brutalement par "trempe à l'air", soit lentement à raison de 20° C/heure.

2-2-2 - Examen des produits obtenus

2-2-2-1 - Analyse chimique

De même que dans le cas des sulfures simples de chrome, les proportions de soufre éliminé à partir des sulfures "supérieurs" renfermant du chrome et du vanadium dépendent de la durée de leur traitement par l'hydrogène et de la température à laquelle s'effectue ce traitement.

Pour des périodes de chauffage de 16 heures, si on opère à des températures comprises entre 450 et 600° C, les résidus atteignent des compositions qui peuvent être représentées par la formule générale $(V_u Cr_{I-u})_3 S_4$ comme en témoignent nos résultats analytiques rassemblés dans le Tableau XXXII. Par contre des traitements analogues effectués entre 800 et 1 000° C provoquent une élimination de soufre plus importante conduisant à des produits dont la composition déterminée par analyse chimique (Tableau XXXIII) correspond à la formule générale

$$(V_u Cr_{I-u}) S_{I+\epsilon} \quad \epsilon \leq 0,1.$$

TABLEAU XXXII

Analyse chimique des résidus de désulfuration entre 400 et 600° C					
Essai	Température	% V	% Cr	% S	Formule
I	575 ° C	0	55,1	44,5	$\text{CrS}_{\text{I},32}$
2	540	10,8	44,2	44,9	$\text{V}_{0,20}\text{Cr}_{0,80}\text{S}_{\text{I},32}$
3	500	18,1	36,9	44,9	$\text{V}_{0,33}\text{Cr}_{0,67}\text{S}_{\text{I},32}$
3bis	550	18,0	37,3	44,6	$\text{V}_{0,33}\text{Cr}_{0,67}\text{S}_{\text{I},30}$
4	540	27,3	27,9	44,5	$\text{V}_{0,50}\text{Cr}_{0,50}\text{S}_{\text{I},30}$
4bis	500	27,2	27,7	45,0	$\text{V}_{0,50}\text{Cr}_{0,50}\text{S}_{\text{I},32}$
5	550	36,5	18,6	44,6	$\text{V}_{0,67}\text{Cr}_{0,33}\text{S}_{\text{I},30}$
5bis	500	36,2	18,5	45,0	$\text{V}_{0,67}\text{Cr}_{0,33}\text{S}_{\text{I},32}$
5ter	440	36,3	18,5	44,9	$\text{V}_{0,67}\text{Cr}_{0,33}\text{S}_{\text{I},32}$
6	450	43,9	11,2	44,7	$\text{V}_{0,80}\text{Cr}_{0,20}\text{S}_{\text{I},30}$
7	450	54,3	0	45,0	$\text{VS}_{\text{I},34}$

En augmentant la durée de traitement par l'hydrogène (de 50 à 100 heures) on peut obtenir le sulfure $\text{V}_u\text{Cr}_{\text{I}-u}\text{S}_{\text{I}+\epsilon}$ dès 600° C. Le traitement à 1 000° C dans ces conditions conduit à cette même phase qui représente donc une composition limite pour ce domaine de température. Par contre, il importe de ne pas prolonger la désulfuration au delà de 48 heures si on désire conserver sa composition au sulfure $(\text{V}_u\text{Cr}_{\text{I}-u})_3\text{S}_4$ en opérant entre 450 et 600° C.

Signalons en outre que nos résultats étaient pratiquement

TABLEAU XXXIII

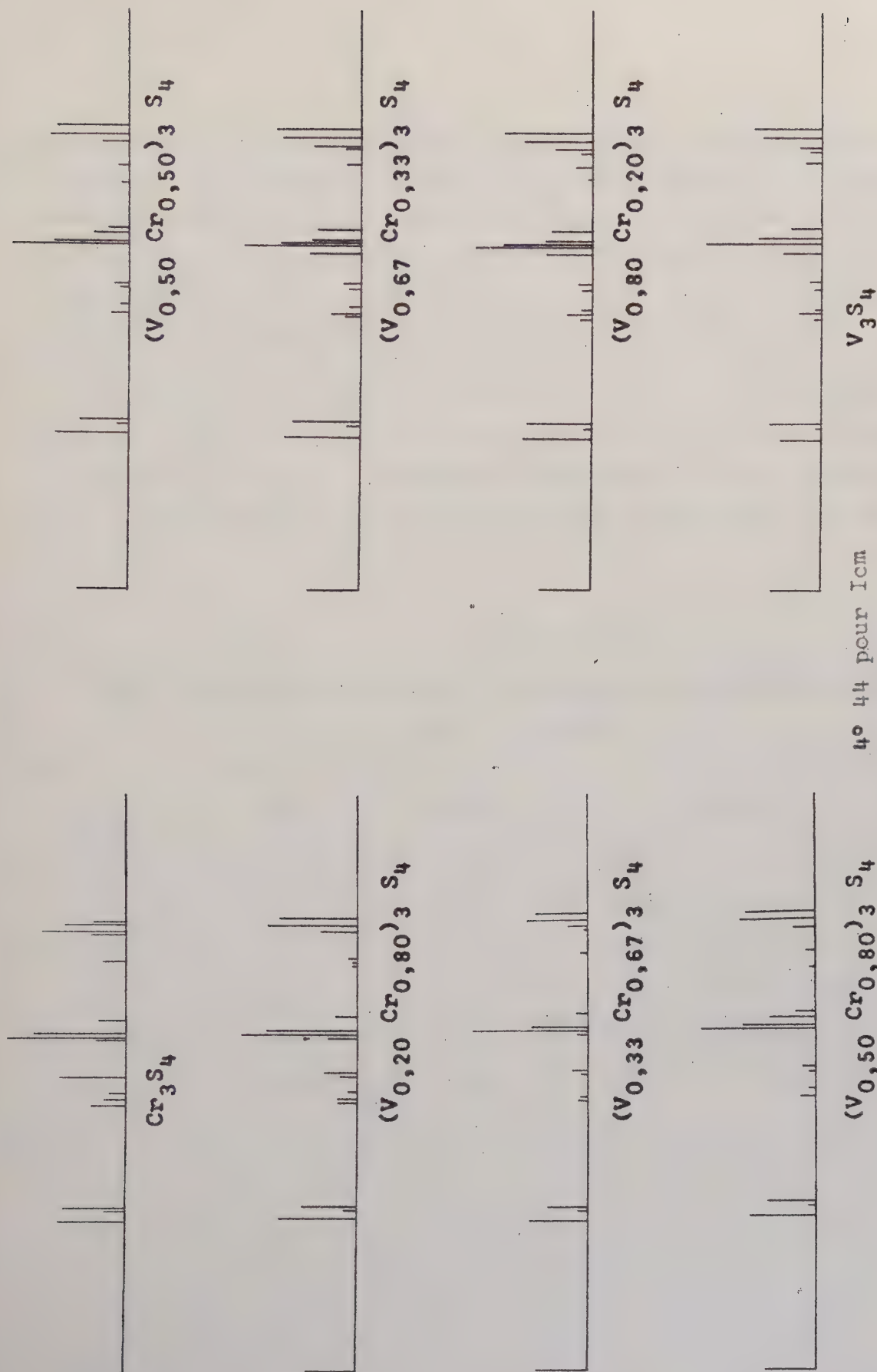
Analyses chimiques des résidus de désulfuration effectuée à 900° C				
Essai	% V	% Cr	% S	Formule
I	0	58,9	41,0	$\text{CrS}_{1,13}$
2	11,8	48,3	39,8	$\text{V}_{0,20}\text{Cr}_{0,80}\text{S}_{1,07}$
3	20,0	40,8	39,2	$\text{V}_{0,33}\text{Cr}_{0,67}\text{S}_{1,04}$
4	30,3	30,9	38,4	$\text{V}_{0,50}\text{Cr}_{0,50}\text{S}_{1,02}$
5	40,0	20,4	39,3	$\text{V}_{0,67}\text{Cr}_{0,33}\text{S}_{1,05}$
6	47,7	12,2	40,0	$\text{V}_{0,80}\text{Cr}_{0,20}\text{S}_{1,07}$
7	59,1	0	39,8	$\text{VS}_{1,10}$

identiques que la phase soumise à l'action de l'hydrogène soit bien ou mal cristallisée.

2-2-2-2 - Analyse radiocristallographique

Les échantillons provenant de la désulfuration entre 450 et 600° C d'un sulfure à base de chrome et de vanadium fournissent des spectres de produits déjà suffisamment cristallisés pour être identifiés directement et tout recuit suivi d'un refroidissement lent ou rapide ne fait qu'affiner les raies. Ces spectres présentent une analogie très nette avec le cliché X du sulfure Cr_3S_4 , comme en témoignent les enregistrements spectrophotométriques rassemblés sur la figure 10.

Les échantillons obtenus par désulfuration entre 800 et 1 000° C



4° 44 pour 1cm
 θ croissant de gauche à droite

Figure 10

sont naturellement encore mieux cristallisés que les précédents. La vitesse de refroidissement est sans influence sur la nature de la phase obtenue. En particulier, après un refroidissement lent de l'échantillon, nous n'avons jamais observé l'apparition de la phase CrS comme cela se produit dans le cas du sulfure Cr_7S_8 . Cette stabilité thermique traduit donc une stabilité chimique puisque la phase CrS n'apparaît jamais, même au cours de traitements prolongés à 1 000° C. Tous les spectres présentent la même succession de raies (figure II) qui peut être attribuée à celle d'une phase hexagonale. Les paramètres a et c de ces phases sont rassemblés dans le Tableau XXXIV.

TABLEAU XXXIV

Paramètres cristallographiques des solutions solides du type $(\text{V}_u\text{Cr}_{1-u})\text{S}_{1+\epsilon}$				
Essai	Formule	a(Å)	c(Å)	c/a
1	$\text{CrS}_{1,13}$	3,46	5,76	1,67
2	$\text{V}_{0,20}\text{Cr}_{0,80}\text{S}_{1,07}$	3,46	5,82	1,68
3	$\text{V}_{0,33}\text{Cr}_{0,67}\text{S}_{1,04}$	3,47	5,84	1,68
4	$\text{V}_{0,50}\text{Cr}_{0,50}\text{S}_{1,02}$	3,44	5,80	1,68
5	$\text{V}_{0,67}\text{Cr}_{0,33}\text{S}_{1,05}$	3,40	5,79	1,70
6	$\text{V}_{0,80}\text{Cr}_{0,20}\text{S}_{1,07}$	3,37	5,78	1,72
7	$\text{VS}_{1,10}$	3,35	5,79	1,73

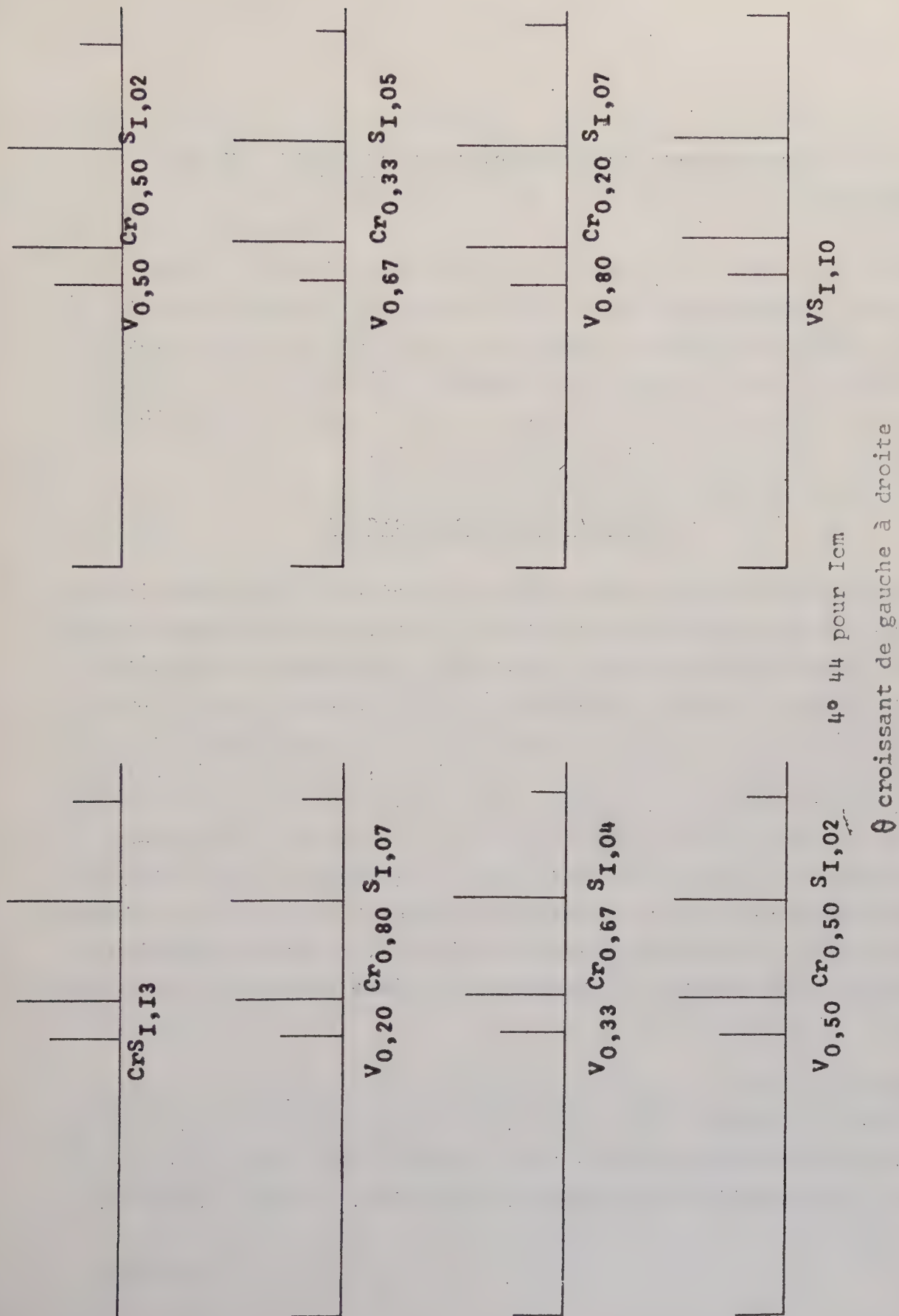


Figure II

2 - 3 - REACTION DES SULFURES SIMPLES DE CHROME ET DE VANADIUM.

Pour compléter notre étude sur la préparation des phases du système chrome-vanadium-soufre nous avons cherché à savoir si les différents sulfures simples de ces métaux étaient susceptibles de réagir entre eux et dans l'affirmative si les phases obtenues étaient identiques à celles que nous avons préparées par sulfuration et désulfuration.

2-3-1 - Conditions expérimentales

Nous avons réalisé par broyage au mortier des mélanges intimes dans des proportions convenables, de sulfures obtenus à la plus basse température possible pour être suffisamment réactifs. Ces mélanges étaient chauffés à 900° C pendant des périodes successives de 20 heures, sous vide, dans une ampoule de silice. Afin d'homogénéiser la masse réactionnelle, celle-ci était à nouveau soumise à un broyage entre chaque chauffage. A chaque opération de broyage, nous avons effectué un diagramme de rayons X et nous avons admis comme critère de fin de réaction la disparition sur le spectre de rayons X des raies de diffraction dues aux sulfures simples initiaux. Après réaction, nos produits étaient d'une part refroidis lentement et d'autre part "trempés à l'air".

Les durées de chauffage nécessaires à la réalisation d'une réaction complète sont liées à la réactivité du sulfure, c'est à dire à la température à laquelle il a été obtenu, et au degré d'homogénéité du mélange en réaction. Dans le but de

faire varier ce dernier facteur, nous avons fait réagir non seulement des mélanges de sulfures déjà formés mais aussi le résidu de sulfuration d'un mélange de produits à base de chrome et de vanadium.

Nos essais n'ont porté que sur quelques compositions particulières car il aurait été trop long et sans grand intérêt de reprendre toutes les compositions étudiées dans les paragraphes précédents.

2-3-2 - Examen radiocristallographique des produits obtenus

Nous avons tout d'abord réalisé deux mélanges de sulfures Cr_2S_3 rhomboédrique et V_2S_3 monoclinique obtenus à 450°C l'un contenant quatre fois plus de chrome que de vanadium (80 % Cr_2S_3 ; 20 % V_2S_3) et l'autre deux fois plus de vanadium que de chrome (33 % Cr_2S_3 ; 67 % V_2S_3). Après deux périodes de chauffage de 20 heures à 900°C on aboutit à des phases présentant chacune un diagramme de rayons X différent du mélange initial. Les spectres provenant des phases obtenues par réaction des sulfures simples s'identifient parfaitement à ceux des échantillons 9 et I2 du Tableau XXXI obtenus par sulfuration à 800°C . Les Tableaux XXXV et XXXVI établissent la comparaison entre les sulfures obtenus par les deux méthodes.

Pour préparer les phases VCr_2S_4 et CrV_2S_4 que HOLT, BOUCHARD et WOLD (44) avaient déjà décrites, nous avons chauffé, à 900°C , en deux périodes de 20 heures deux mélanges de sulfures, l'un renfermant sensiblement : 67 % de Cr_3S_4 et 33 % de V_3S_4 . (% V 17,8 , % Cr 36,9 , % S 45,0) et l'autre 33 % de Cr_3S_4 et 67 % de V_3S_4 (% V 36,7 , % Cr 18,5 , % S 44,5).

TABLEAU XXXV

Analyse radiocristallographique du sulfure $(V_{0,20}Cr_{0,80})S_{1,54}$							
obtenu par				obtenu par			
sulfuration		Méth. cérami- que		sulfuration		Méth. cérami- que	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
5,59	M	5,58	M	1,888	ttf	1,889	ttf
4,90	f	4,90	f	1,760	tf	1,760	tf
4,36	f	4,37	f	1,710	F	1,710	F
3,24	tf	3,25	tf	1,679	tf	1,678	tf
2,96	M	2,96	M	1,637	f	1,640	f
2,798	tf	2,796	tf	1,575	M	1,575	M
2,615	F	2,615	F	1,481	tf	1,480	tf
2,532	ttf	2,530	ttf	1,432	f	1,431	f
2,186	tf	2,180	tf	1,396	f	1,394	f
2,030	tF	2,028	tF	1,309	M	1,309	M
1,927	tf	1,926	tf				

F = forte ; tF = très forte ; M = moyenne ; f = faible
 tf = très faible ; ttf = très très faible.

TABLEAU XXXVI

Analyse radiocristallographique du sulfure ($V_{0,67}Cr_{0,33}$) $S_{1,52}$							
obtenu par				obtenu par			
sulfuration		Méth. céramique		sulfuration		Méth. céramique	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
5,63	f	5,63	f	2,075	tff	2,078	tff
5,14	tf	5,15	tf	2,044	f	2,048	f
3,18	tf	3,18	tf	2,021	M	2,018	M
2,917	tf	2,915	tf	2,000	M	2,003	M
2,882	tf	2,880	tf	1,904	f	1,907	f
2,606	tff	2,608	tff	1,738	tff	1,739	tf
2,577	F	2,577	F	1,676	M	1,673	M
2,565	M	2,564	M	1,660	f	1,664	f
2,478	tf	2,478	tf	1,592	tf	1,595	tf
2,140	tf	2,140	tf	1,561	tf	1,563	tf

F = forte ; tF = très forte ; M = moyenne ; f = faible ;
 tf = très faible ; tff = très très faible.

Ces produits avaient été obtenus par action de l'hydrogène sulfuré à 450° C sur un mélange d'oxydes hydratés suivi d'un traitement par l'hydrogène effectué à 550° C pendant 16 heures.

Les spectres des échantillons ainsi obtenus présentent une similitude complète avec ceux des résidus de désulfuration signalés dans le Tableau XXXII (échantillons 3bis et 5). Nous donnerons de plus dans les Tableaux XXXVII et XXXVIII la comparaison des produits que nous avons obtenus (par désulfuration ainsi que par réaction de sulfures) avec ceux de HOLT, BOUCHARD et WOLD.

Il nous a été difficile d'aboutir à la phase hexagonale pure par la "méthode céramique". En effet, lorsqu'on chauffe le mélange équimoléculaire du sulfure $VS_{I,I0}$ (phase VS) et du sulfure $CrS_{I,I4}$ (phase Cr_7S_8), on n'obtient pas un système monophasé. Comme on peut le remarquer la composition globale du mélange conduit à une valeur du rapport soufre/métaux de 1,12 alors que dans le composé que nous avons obtenu par désulfuration cette valeur était de 1,02. Pour abaisser ce rapport, nous avons ensuite chauffé des sulfures de formule $VS_{I,03}$ (phase VS) et $Cr_{I,05}$ (phases Cr_7S_8 et CrS) obtenus respectivement par action de l'hydrogène à 900° pendant 70 heures sur les sesquisulfures correspondants. Après 3 périodes successives de chauffage de 20 heures, nous avons obtenu une seule phase hexagonale.

Nous avons obtenu le même résultat en traitant par l'hydrogène pendant 16 heures à 900° C le mélange équimoléculaire des sulfures Cr_2S_3 et V_2S_3 . Nous pensons qu'il faut interpréter ce second mode d'obtention de la phase hexagonale comme une amélioration de la "méthode céramique". Au cours de la désulfuration des phases mal cristallisées donc réactives se forment et sont susceptibles de réagir entre elles à 900° C.

TABLEAU XXXVII

Identification du sulfure VCr_2S_4							
<u>ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.</u>							
Distances interréticulaires observées :							
par nous		par WOLD (44)		par nous		par WOLD (44)	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
5,60	M	5,607	f			2,198	tf
5,3I	tf	5,3I2	tf	2,179	f	2,18I	M
5,20	M	5,198	M	2,079	tf	2,08I	tf
3,24	f	3,236	M	2,065	M	2,067	M
		3,203	f	2,042	F	2,042	M
3,196	f	3,196	tf			2,016	M
2,97I	f	2,974	M	2,015	F	2,014	M
2,940	f	2,938	M	I,943	tf	I,944	M
2,653	f	2,657	M	I,930	f	I,934	
2,618	tF	2,625	F			I,90I	tf
2,600	M	2,600	f	I,767	f	I,77I	M
2,59I	f	2,590	f	I,708	M	I,710	F
2,5II	M	2,507	M	I,689	M	I,690	F
<u>ANALYSE CHIMIQUE.</u>							
	% V	% Cr	% S	Formule			
d'après nous							
désulfuration	I8,0	37,3	44,6	$V_{0,33}Cr_{0,67}S_{I,30}$			
méthode céramique	I7,8	36,9	45,0	$V_{0,33}Cr_{0,67}S_{I,33}$			
d'après WOLD (44)	I7,99	36,73	45,28	$V_{0,33}Cr_{0,67}S_{I,33}$			

F = forte ; tF = très forte ; M = moyenne ; f = faible ;
tf = très faible.

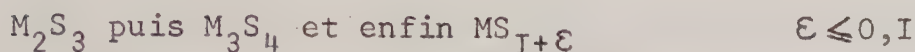
TABLEAU XXXVIII

Identification du sulfure CrV_2S_4							
<u>ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.</u>							
Distances interréticulaires observées :							
par nous		par WOLD (44)		par nous		par WOLD (44)	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
5,64	M	5,643	f	2,488	M	2,494	M
5,30	tf	5,296	tf	2,193	tf	2,175	tf
5,15	M	5,145	M	2,151	f	2,154	M
3,22	tf	3,222	f	2,108	tf	2,108	tf
3,19	f	3,194	M	2,071	M	2,073	M
3,11	tf	3,121	tf	2,036	F	2,040	M
2,946	f	2,944	M	2,002	F	2,002	M
2,895	f	2,898	M			1,925	M
2,647	M	2,648	M	1,922	M	1,922	
2,594	tF	2,597	F			1,881	tf
2,573	M	2,572	f	1,763	f	1,765	M
2,558	M	2,560	f	1,688	M	1,690	F
<u>ANALYSE CHIMIQUE.</u>							
	% V	% Cr	% S	Formule			
d'après nous							
désulfuration	36,5	18,6	44,6	$\text{V}_{0,67}\text{Cr}_{0,33}\text{S}_{1,30}$			
méthode céramique	36,7	18,5	44,5	$\text{V}_{0,67}\text{Cr}_{0,33}\text{S}_{1,29}$			
d'après WOLD							
(44)	36,12	18,43	45,45	$\text{V}_{0,67}\text{Cr}_{0,33}\text{S}_{1,33}$			

F = forte ; tF = très forte ; M = moyenne ; f = faible
tf = très faible.

2 - 4 - CONCLUSIONS.

La sulfuration de produits convenablement choisis à base de chrome et de vanadium tels que les oxalates mixtes ou les co-précipités d'oxydes hydratés, puis la réduction des échantillons ainsi obtenus conduisent à des sulfures de composition analogue à celles déjà rencontrées à propos des sulfures simples, c'est à dire :



où M représente le métal de transition tel que le chrome et le vanadium.

Les sulfures ainsi préparés ne sauraient être considérés comme des mélanges de phases puisqu'ils fournissent un système de raies de diffraction X qui n'est pas le résultat de la superposition des spectres des sulfures simples.

Les sulfures obtenus possèdent une stabilité meilleure que celle des sulfures simples de composition correspondante. Ainsi lors du traitement par l'hydrogène effectué pendant 16 heures sur le sulfure Cr_2S_3 , il importe d'opérer dans un domaine restreint de température (560 - 600° C) si l'on veut obtenir le sulfure Cr_3S_4 ; par contre, on peut aboutir aux différentes phases $(V_uCr_{I-u})_3S_4$ en travaillant entre 450 et 550° C.

La présence de vanadium dans les sulfures de composition $(V_uCr_{I-u})S_{I+\epsilon}$ paraît favoriser la formation de réseaux cristallins simples répondant à une symétrie hexagonale. De telles phases présenteraient une meilleure stabilité thermique que la phase Cr_7S_8 qui se décomposait lors d'un refroidissement lent en sulfures CrS monoclinique et Cr_5S_6 trigonal ; en effet nous

n'avons observé aucun phénomène de ce genre même dans le cas de la combinaison riche en chrome $V_{0,20}Cr_{0,80}S_{1,07}$.

Sans vouloir tirer de conclusions définitives de ces quelques résultats nous pouvons envisager la formation de solutions solides entre les différents sulfures simples de chrome et de vanadium.

La miscibilité entre les sulfures Cr_2S_3 et V_2S_3 serait totale. Partant du sulfure Cr_2S_3 rhomboédrique, il serait possible de substituer graduellement du vanadium au chrome jusqu'à concurrence d'un atome de vanadium pour deux atomes de chrome sans modification de la structure.

Inversement, la structure monoclinique de V_2S_3 se conserve quand on remplace peu à peu le vanadium par le chrome jusqu'à concurrence de deux atomes de chrome pour un atome de vanadium.

Les composés mixtes décrits par WOLD (44), CrV_2S_4 et VCr_2S_4 ne correspondraient qu'à des compositions particulières ($u = 0,66$ et $u = 0,33$), des différentes solutions solides $(V_uCr_{1-u})_3S_4$ résultant de la syncrystallisation des deux sulfures isomorphes Cr_3S_4 et V_3S_4 (5).

Enfin il existerait toute une série de phases hexagonales de structures voisines répondant aux combinaisons $(V_uCr_{1-u})S_{1+\epsilon}$ où le vanadium apparaît en général comme un facteur de stabilisation du réseau. D'autre part, lorsque nous avons fait réagir entre eux des sulfures simples de chrome et de vanadium, nous aboutissions à des phases identiques à celles que nous venons de décrire.

Il est intéressant de comparer les conditions de travail mises en oeuvre pour préparer nos combinaisons sulfurées soit par sulfuration puis désulfuration de composés renfermant du chrome et du vanadium (méthode n° 1) soit par réaction entre sulfures simples (méthode n° 2) (Tableau XXXIX).

TABLEAU XXXIX

<i>Comparaison des méthodes de préparation des solutions solides de sulfures.</i>		
Sulfure	Méthode n° 1	Méthode n° 2
$(V_uCr_{I-u})_2S_3$	450° - 5 h	900° - 20 h + 20 h
$(V_uCr_{I-u})_3S_4$	450-600° - 16 h	900° 20 h + 20 h
$V_uCr_{I-u} S_{I+u}$	800° - 16 h	900° 20 h + 20 h + 20 h

En raison des températures élevées et de la longueur des périodes de chauffage caractérisant la 2ème méthode, il était naturel d'obtenir des phases bien cristallisées ; par contre les produits préparés selon la première méthode sont en général constitués par des cristallites de dimensions microniques comme en témoigne leur examen cristallographique. Sous l'effet de recuits appropriés, la taille de ces cristallites peut être accrue à volonté dans certaines proportions.

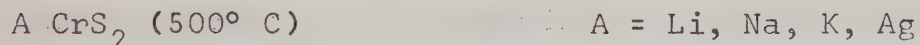
Il est certain que si les indications de ce chapitre préconisent des moyens commodes pour préparer de nouveaux sulfures mixtes et donnent une première vue d'ensemble de diverses phases qu'on peut former dans le système chrome-vanadium-soufre, une étude cristallographique plus approfondie de ces phases demeure souhaitable ainsi qu'un examen plus complet de leur stabilité thermique.

CONCLUSIONS GENERALES

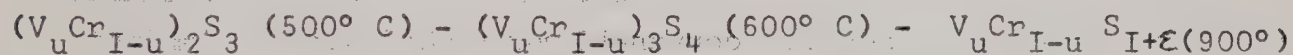
Ce Mémoire fait ressortir tout l'intérêt de traiter par l'hydrogène sulfuré une combinaison métallique convenablement choisie ou de désulfurer par l'hydrogène un sulfure "supérieur" pour obtenir à des températures relativement basses, des sulfures simples de chrome :



des sulfures mixtes ou thiochromites :



et enfin des solutions solides entre les sulfures simples de chrome et de vanadium



avec $0 < u < 1$ et $\varepsilon < 0,1$.

Un certain nombre de ces combinaisons avaient déjà été décrites, mais souvent, n'avaient pu être obtenues à l'état pur par union des différents éléments. Lorsqu'on se propose en effet de préparer des sulfures simples par une telle méthode, on obtient fréquemment un mélange de phases de composition et de caractéristiques structurales très voisines qui réagissent difficilement pour former un réseau homogène de phase pure. A plus forte raison est-il encore plus difficile de réaliser la combinaison de deux sulfures simples pour obtenir un sulfure mixte.

On savait déjà qu'un gaz sulfuré tel que l'hydrogène sulfuré ou le sulfure de carbone pouvait réagir avec des sels organiques ou minéraux pour donner des sulfures métalliques. Si l'intérêt d'une telle méthode a été pressenti par certains auteurs, il ne semble pas cependant que toutes ses possibilités en aient été exploitées de façon systématique. En effet, seuls quelques sulfures simples ont été préparés par cette voie. Quant aux sulfures mixtes, la mise en oeuvre du procédé n'a pu conduire à de bons résultats car la phase mixte soumise à la sulfuration était généralement trop bien cristallisée donc trop peu réactive ou bien le produit de réaction consistait en un mélange de sulfures parce que le sel de départ ne renfermait pas dans sa composition les proportions convenables de métaux.

D'un ensemble de travaux réalisés au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON, il ressort qu'un certain nombre de phases simples ou mixtes peuvent être obtenues facilement à des températures ne dépassant pas 1 000° C, en soumettant à une pyrolyse effectuée dans des conditions appropriées, des combinaisons organiques ou minérales convenablement choisies. Du fait que ces produits étaient formés à des températures relativement basses, ils possédaient un certain nombre de caractéristiques particulières (réactivité - finesse de grain cristallin...)

Des oxydes (69), des carbures (22), des nitrures (74) (75) ayant été préparés avec succès par ce procédé, il nous était apparu intéressant de l'appliquer au cas des sulfures métalliques simples et mixtes. Etant donnée cependant la grande diversité de sulfures qui pouvaient être envisagée, nous avons limité notre étude aux combinaisons à base de chrome.

Nous proposons de former un sulfure métallique pur^{en} faisant réagir l'hydrogène sulfuré avec un sel organique ou minéral au moment de sa décomposition, nous devons porter une attention particulière sur le choix de cette combinaison de départ.

Tout d'abord il importait de soumettre à la sulfuration un composé ne présentant pas une trop grande stabilité thermique. Les difficultés que l'on éprouve à remplacer l'oxygène par le soufre dans un chromite bien cristallisé et par conséquent peu réactif nous ~~ont~~ confirmé cette opinion. Par ailleurs si la sulfuration se produit après la pyrolyse d'un sel trop instable l'apparition d'un oxyde entrave la formation du sulfure métallique. Il était donc logique d'admettre que le soufre se fixerait d'autant plus facilement et complètement que le réseau cristallin sur lequel on ferait réagir l'hydrogène sulfuré, serait moins bien organisé.

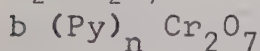
Si d'autre part, on désire aboutir directement à un sulfure mixte, il est nécessaire de soumettre à l'action sulfurante une combinaison renfermant dans sa molécule même des proportions de métaux identiques à celles qui seront présentes dans le sulfure mixte. Enfin comme beaucoup de sels organiques ou minéraux choisis comme produits de départ n'avaient fait l'objet que de publications trop anciennes, il nous a fallu préciser les conditions d'obtention d'un certain nombre d'entre eux.

C'est finalement en tenant compte de ces différents facteurs que nous avons arrêté notre choix sur un certain nombre de composés minéraux :

- tels que des bichromates ou chromates insolubles dans l'eau



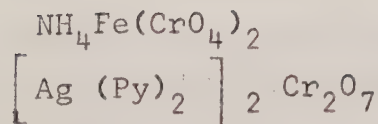
a = Li, Na, K



b = Zn, Cd, Hg, Co, Ni, Mn

Py = pyridine

n = 4 ou 2



susceptibles d'engendrer des thiochromites ACrS_2 où $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$;



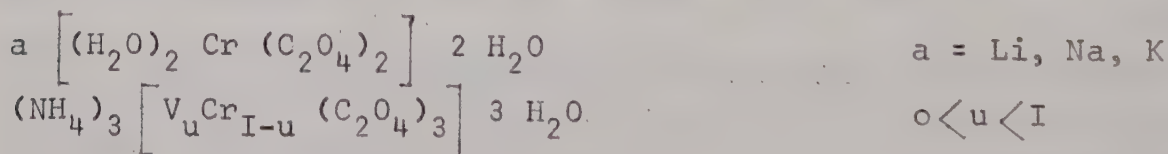
$\text{Hg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}.$

- tels que des oxydes hydratés coprécipités à partir de solutions aqueuses de chrome (III) et vanadium (IV) pour obtenir des solutions solides de sulfures :



Signalons à ce sujet que les hydroxydes coprécipités à partir de solutions aqueuses de chrome (III) et d'un métal bivalent tel que B ($\text{B} = \text{Zn}, \text{Cd} \dots$) ne conviennent pas puisque la composition du "gel" obtenu dépend des conditions de précipitation et ne correspond pas nécessairement à un rapport $\frac{\text{Cr}}{\text{B}} = 2$ requis pour l'obtention du thiochromite BCr_2S_4 .

Parmi les composés organiques capables d'engendrer des sulfures mixtes nous avons retenu des oxalates complexes, qui offrent beaucoup moins de risques, au cours de leur pyrolyse, de conduire à un dépôt de carbone que les combinaisons plus condensées en carbone telles que des citrates ou des tartrates. Il s'agissait alors de complexes oxaliques solubles dans l'eau :



ou insolubles dans l'eau :



C'est en soumettant à une pyrolyse effectuée en présence d'hydrogène sulfuré le cas échéant mélangé à de l'hydrogène, l'ensemble de ces sels organiques ou minéraux que nous avons pu obtenir des sulfures simples et mixtes à base de chrome. Il est évident que notre dispositif expérimental où le solide disposé dans une nacelle subit un léchage par le gaz pourrait être avantageusement remplacé par un montage assurant un meilleur contact entre les réactifs (lit traversé fixe ou fluide). Nous aurions alors très certainement pu réduire notablement la durée du traitement et opérer sur des quantités plus importantes de produit. Nous avons préféré malgré tout une solution de simplicité très suffisante pour obtenir les petites quantités de sulfures nécessaires à leur identification.

Pour préparer le sulfure simple Cr_2S_3 on peut soumettre à la sulfuration tout un ensemble de combinaisons minérales ou organiques subissant une thermolyse entre 200 et 600° C.

Les sulfures "inférieurs" simples : Cr_3S_4 et Cr_7S_8 ou les solutions solides de sulfures : $(\text{V}_u \text{Cr}_{1-u})_3\text{S}_4$ et $\text{V}_u \text{Cr}_{1-u} \text{S}_{1+\xi}$ ($0 < u < 1$, $\xi < 0,1$) ont été obtenus par chauffage des sulfures "supérieurs" Cr_2S_3 ou $(\text{V}_u \text{Cr}_{1-u})_2\text{S}_3$ en présence d'hydrogène. Une telle opération a été réglée en agissant sur deux facteurs : le temps et la température. Au cours de cette élimination progressive du soufre il était souvent délicat de fabriquer et sur-

tout de conserver les réseaux cristallins des sulfures "inférieurs" particulièrement ceux correspondant à un domaine d'homogénéité étroit (Cr_7S_8) il est certainement préférable, comme des essais encore fragmentaires nous l'ont prouvé, de procéder à une désulfuration en présence de quelques pour cents d'hydrogène sulfuré destiné à conserver de sa dissociation l'assemblage cristallin du sulfure inférieur recherché.

C'est à des phases pures que l'on aboutit en sulfurant ou en désulfurant un composé convenablement choisi. Les sulfures Cr_2S_3 (rhomboédrique) et Cr_7S_8 (trigonal) ont pu être obtenus exempts de phases adjacentes (CrS - Cr_5S_6 - Cr_2S_3 trigonal) à la différence des produits préparés par union du chrome et du soufre. Cette première caractéristique de la méthode examinée présente un intérêt accru s'il s'agit d'obtenir des sulfures mixtes car on sait les difficultés qu'on éprouve à combiner complètement des sulfures simples à caractère réfractaire prononcé.

Du fait qu'ils étaient obtenus à des températures relativement basses la plupart des produits examinés étaient constitués par des cristallites de taille voisine du micron. Cette finesse cristalline devait conférer à nos substances des caractéristiques nouvelles ; l'examen sommaire de la réactivité du thiochromite de zinc prouve déjà une différence très nette entre le sulfure encore mal organisé obtenu à 350°C et celui bien cristallisé préparé à 800°C .

Disposant de solides constitués par un ensemble de "grains fins" il était possible de faire grossir ce grain cristallin dans certaines limites par des recuits effectués dans des conditions appropriées. L'intérêt de cette deuxième caractéristique de notre

méthode ne saurait échapper^à celui qui connaît les propriétés particulières d'un cristal mal organisé. A l'heure actuelle il est difficile d'envisager une autre voie d'accès à de tels produits.

Ayant pu fabriquer facilement non seulement des sulfures simples de chrome mais aussi des solutions solides entre les sulfures de chrome et de vanadium il nous a été possible de prouver que la substitution d'un métal par un autre renforçait la stabilité de certains réseaux cristallins. Il suffisait par exemple de 20 % d'atomes de vanadium pour empêcher la destruction du sulfure Cr_7S_8 en Cr_5S_6 et CrS . De telles remarques pourraient certainement être multipliées si, comme nous le souhaitons, une étude cristallographique plus approfondie pouvait être entreprise sur les phases mixtes dont nous avons indiqué la préparation.

En conclusion, le traitement par l'hydrogène sulfuré ou la désulfuration d'une combinaison convenablement choisie nous a permis de préparer facilement non seulement des sulfures simples mais toute une série de sulfures mixtes. Si notre contribution a été limitée à l'examen de composés du chrome, nous avons de bonnes raisons de croire que la méthode décrite dans ce Mémoire peut être appliquée avec succès à d'autres sulfures en nous gardant toutefois de généraliser sans confirmation expérimentale.

Une telle expérimentation aurait certainement de l'intérêt pour fixer les conditions d'obtention de sulfures des métaux de transition dans un état de pureté et de cristallisation voulu.

En raison des applications croissantes de ces phases la contribution du chimiste à leur obtention ne saurait être négligée et c'est dans cet esprit précisément qu'a été développée notre propre étude.

BIBLIOGRAPHIE

- I - ANDRON B. - BERTAUT E.F.
J. Phys. 27 (1966) 619
- 2 - AZNAREZ J. - RAGA J.B.
Ann. Soc. esp. fis. quim 50 B (1954) 656
- 3 - BADARD A.
Thèse 3e cycle - LYON 1963
- 4 - BAILAR J.C. - JONES E.M.
Booth H.S. : "Inorganic Syntheses" Mc Graw Hill Book Company Inc
New York (1939) Vol I 35
- 5 - BERTAUT F. - ROULT G. - ALEONARD R. - PAUTHENET R. - CHEVRETON M.
JANSEN R.
J. Phys. 25 (1964) 582
- 6 - BERZELIUS J.
Lehrb. 5 Aufl II (1848) 315

- 7 - BILTZ W. - KÖCHER A.
Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939) 324
- 8 - BOUCHARD R.J. - RUSSO P.A. - WOLD A.
Inorg. Chem. 4 (5) (1965) 685
- 9 - BOUCHARD R.J. - WOLD A.
J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 591
- 10 - BOOS R.N.
Analyst 84 (1959) 633
- 11 - BOOTH H.S.
"Inorganic Syntheses" Mc Graw Hill Book Company Inc.
New York (1939) Vol II 36
- 12 - BRIGGS S.H.C.
Z. anorg. Chem 56 (1907) 246
- 13 - BUISINE A.
Thèse docteur-ingénieur - LILLE 1960
- 14 - BURZYK J. - DEREN J. - HABER J.
SCHWAB G.M - "Reactivity of solids" Elsevier Publishing Company
Amsterdam (1965) 477
- 15 - CARTIER D. - TUDO J. - TRIDOT G.
Bull. Soc. Chim. 5 (1966) I 526

- I6 - CHARCOSSET H.
Thèse Doctorat - LYON 1964
- I7 - CHARLOT G.
"Les Méthodes de la Chimie Analytique - Analyse quantitative Minérale" 4e édition Masson et Cie - PARIS (1961) 702
- I8 - CHARLOT G.
idem 703
- I9 - CHARLOT G.
idem 732
- 20 - CHEVRETON M.
Thèse Doctorat - LYON 1964
- 21 - CHEVRETON M. - SAPET A.
C.R. Acad. Sci. 261 (1965) 928
- 22 - CLAR E.
Thèse Doctorat - LYON 1964
- 23 - CLAUNCH R.T. - JONES M.M. - KLEINBERG J.
"Inorganic Syntheses" Mc Graw Hill Book Company Inc.
New York (1963) Vol VII 92
- 24 - COLSON J.C. - DELAFOSSE D. - BARRET P.
C.R. Acad. Sci. 260 (1965) 260
- 25 - COMES J.
Brevet français n° I 452 744

- 26 - COURSIER J.P. - LAFFITE M.
C.R. Acad. Sci. 260 (1965) 6 903
- 27 - DELAFOSSE D. - BARRET P.
C.R. Acad. Sci. 251 (1960) 2 964
- 28 - DELAFOSSE D. - ROSENTHAL W.
C.R. Acad. Sci. 259 (1964) 807
- 29 - DUCRET L.P.
Anal. Chim. Acta I (1947) 135
- 30 - DWIGHT K. - GERMANN R.W. - MENYUK N. - WOLD A.
J. Appl. Phys. 33 (3) (1962) 1 341
- 31 - FELLEBERG
Pogg. Ann. 50 (1840) 77
- 32 - FLAHAUT J.
Bull. Soc. Chim. (1960) 1 282
- 33 - FLAHAUT J.
Ann. Chim. 7 (1952) 632
- 34 - FLASCHKA H.
"E.D.T.A. Titrations - An Introduction to the theory and the practice" Pergamon Press - LONDON 1959 57
- 35 - GAUTIER A. - HALLOPEAU
C.R. Acad. Sci. 108 (1889) 1 III

- 36 - GENDREL P.
Thèse Doctorat - PARIS 1964
- 37 - GRONVOLD F. - PEDERSEN B.
Communication privée cf (49)
- 38 - HAHN H.
Z. anorg. Chem. 264 (1951) 184
- 39 - HARALDSEN H. - NEUBER A.
Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937) 337
- 40 - HARALDSEN H.
Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937) 372
- 41 - HARALDSEN H.
Experientia (1957) 165
- 42 - HARTEN
Ann. Chem. 37 (1841) 349
- 43 - HERTEL E. - VON HOLT H.
Z. Phys. Chem. 28 B (1935) 393
- 44 - HOLT S.L. - BOUCHARD R.J. - WOLD A.
J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 755
- 45 - HOSCHEK E. - KLEMM W.
Z. Anorg. allg. Chem. 242 (1939) 49

- 46 - HOUDARD M.
C.R. Acad. Sci. 184 (1927) 98
- 47 - JELLINEK F.
Acta cryst. 10 (1957) 620
- 48 - JELLINEK F.
Ark. Kemi 20 (36) (1962) 447
- 49 - JELLINEK F.
idem 468
- 50 - KAMIGAICHI T.
J. Sci. Hiroshima Univ. 24 (2) (1960) 371
- 51 - KIESSLING R. - WESTMAN C.
J. Iron Steel Inst. 204 (4) (1966) 377
- 52 - KOLTHOFF I.M. - LINGANE J.J.
J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 1528
- 53 - KOLTHOFF I.M. - LINGANE J.J.
Idem 2457
- 54 - LAPLUYE G. - ABELLO L.
Bull. Soc. Chim. (1963) 1062
- 55 - LAPLUYE G. - ABELLO L.
C.R. Acad. Sci. 258 (1964) 4076
- 56 - LASSAIGNE J.L.
Ann. Chim. 14 (2) (1820) 299

- 57 - LIEBIG J.
Pogg. Ann. 21 (1832) 358
- 58 - LORTHIOIR G. - MICHEL A.
Bull. Soc. Chim. (1965) 1166
- 59 - LOTGERING F.K.
Philipps Research Reports II (1956) 218
- 60 - LYDEN R.
Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 28
- 61 - MARKOVKII L.Y. - PESINA E.Y. - SMIRNOVA R.I.
Zh. priklad. Khim. 38 (2) (1965) 411
- 62 - MEISENHEIMER J. et collaborateurs
Ann. Chem. 438 (1924) 217
- 63 - MENYUK N. - DWIGHT K. - WOLD A.
Nov. 1964 cf. (8)
- 64 - MILBAUER J.
Z. anorg. allg. Chem. 42 (1904) 442
- 65 - MOISSAN H.
C.R. Acad. Sci. 90 (1880) 817
- 66 - MOURLOT
C.R. Acad. Sci. 121 (1896) 943

- 67 - MÜLLER E.
Pogg. Ann. 127 (1866) 404
- 68 - PANNETIER G. - COURTINE P. - PERRAUDIN C.
Bull. Soc. Chim. (1965) 322I
- 69 - PARIS J.M.
Thèse doctorat - LYON 1963
- 70 - PARRAVANO N. - PASTA A.
Z. anorg. allg. Chem. 57 (1908) 240
- 71 - REILLEY C.N. - SCHMID R.W.
Anal. Chem. 30 (1958) 947
- 72 - ROSE
Pogg. Ann. 42 (1837) 54I
- 73 - ROSENHEIM A. - COHN N.
Z. anorg. allg. Chem. 28 (1901) 337
- 74 - ROUBIN M. - PARIS J.M.
C.R. Acad. Sci. 260 (1965) 398I
- 75 - ROUBIN M. - PARIS J.M.
C.R. Acad. Sci. 263 (1966) 138I
- 76 - RUDORFF W. - STEGEMANN K.
Z. Anorg. allg. Chem. 251 (1943) 376
- 77 - SCHAFARIK F.
Sitzungber Wien akad 47 (1863) 256

- 78 - SCHNEIDER
J. Prakt. Chem. 56 (2) (1897) 401
- 79 - SCRIBNER W.G. - REILLEY C.N.
Anal. Chem. 28 (1956) 450
- 80 - SERGENT M. - PRIGENT J.
C.R. Acad. Sci. 261 (1965) 5135
- 81 - SHIRANE K. et collaborateurs
J. Appl. Phys. 35 (1964) 954
- 82 - TAYLOR A. - SINCLAIR H.
Proc. Phys. Soc. 57 (1945) 126
- 83 - TUDO J.
Thèse doctorat - LILLE 1964
- 84 - VALLET E. - PÂRIS J.M. - PÂRIS R.A.
Brevet C.N.R.S. n° provisoire 20 659
- 85 - VALLET E. - PÂRIS J.M.
C.R. Acad. Sci. 264 (1967) 203
- 86 - WEDEKIND E. - HORST C.
Ber. 48 (1915) 105
- 87 - WEINLAND R.F. - MERGENTHALER E.
Ber. 57 (1924) 776

- 88 - WERNER A.
Ann. Chem. 406 (1914) 261
- 89 - WHIPPLE E. - WOLD A.
J. Inorg. Nucl. Chem. 5 (1966) 1526
- 90 - WILLARD H.H. - SHELDON J.L.
Anal. Chem. 22 (1950) 1162
- 91 - YUZURI M. - HIRONE T. - WANTABE H. - NAGASAKI S. - MAEDA S.
J. Phys. Soc. Japan I2 (4) (1957) 385
- 92 - YUZURI M. - KANG Y. - GOTO Y.
J. Phys. Soc. Japan I7 (1962) 253
- 93 - YUZURI M. - NAKAMURA Y.
J. Phys. Soc. Japan I9 (8) (1964) 1350

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	I
Chapitre I : <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES</u>	5
I - Techniques expérimentales	7
I-I - Obtention des sulfures de chrome	7
I-I-I - Dispositif expérimental utilisé	7
I-I-2 - Conduite d'une expérience de sulfu- ration et de désulfuration	9
I-2 - Recuits des sulfures de chrome effectués en l'absence d'air	I2
I-2-I - But des recuits	I2
I-2-2 - Réalisation d'un recuit	I3
2 - Techniques analytiques	I5
2-I - Analyse radiocristallographique	I5
2-I-I - Identification des phases	I5
2-I-2 - Détermination des paramètres cris- tallins	I6
2-I-3 - Appréciation de l'organisation cristalline d'une phase	I7
2-2 - Analyse chimique	I8
2-2-I - Détermination du soufre	I8
2-2-I-I- Procédé par voie sèche	I8
2-2-I-2- Procédé par voie humide	2I
2-2-2 - Détermination des éléments métal- liques	23

2-2-2-I- Détermination du rapport <u>chrome</u> dans les composés de autre métal départ	25
2-2-2-2- Analyse par calcination des sulfures simples, mixtes et des solutions solides	27
Chapitre II : <u>SULFURES SIMPLES DE CHROME</u>	31
I- Introduction bibliographique	33
I-1 - Structures cristallines des différents sul- fures de chrome	33
I-2 - Méthodes d'obtention des sulfures de chrome	36
I-2-1 - Union des éléments	36
I-2-2 - Action d'un gaz sulfuré sur le métal ou ses combinaisons	39
I-2-3 - Désulfuration d'un sulfure "supé- rieur"	40
I-3 - Choix du composé de départ soumis à la sulfuration	43
2- Partie expérimentale	44
2-1 - Obtention du sulfure Cr_2S_3 par sulfuration	44
2-1-1 - Conditions de la sulfuration	47
2-1-2 - Examen du sulfure obtenu	47
2-1-2-1- Résultat de l'analyse chimique	47
2-1-2-2- Résultat de l'analyse radio- cristallographique	51
2-2 - Désulfuration du sulfure Cr_2S_3	53
2-2-1 - Conditions de la désulfuration	53
2-2-2 - Analyse des sulfures obtenus	55
3 - Conclusions	60

	Page
Chapitre III : <u>SULFURES MIXTES A BASE DE CHROME</u>	63
I - Introduction bibliographique	65
I-1 - Caractéristiques structurales des thiochromites	65
I-2 - Préparation des thiochromites	67
I-2-1 - Réactions entre solides	67
I-2-2 - Sulfuration d'une combinaison métallique	70
I-3 - Choix du composé de départ soumis à la sulfuration	74
I-3-1 - Sels organiques	75
I-3-2 - Sels minéraux	76
2 - Partie expérimentale	78
2-1 - Obtention des composés de départ	78
2-1-1 - Oxalates complexes	78
2-1-2 - Chromates et bichromates métalliques	82
2-2 - Obtention des thiochromites	84
2-2-1 - Conditions de sulfuration	84
2-2-2 - Examen des produits obtenus	86
2-2-2-1 - Résultats de l'analyse chimique	86
2-2-2-2 - Résultats de l'analyse radio-cristallographique	91
2-3 - Conclusions	99

	Page
Chapitre IV : <u>SOLUTIONS SOLIDES DE SULFURES DE</u> <u>CHROME ET DE VANADIUM</u>	I03
I - Introduction bibliographique	I05
I-I - Etude comparative des sulfures de chrome et de vanadium	I05
I-2 - Obtention des sulfures simples et mixtes	I07
2 - Partie expérimentale	I09
2-I - Sulfuration de produits renfermant du chrome et du vanadium	I09
2-I-I - Conditions expérimentales	I09
2-I-I-I- Choix et obtention des pro- duits de départ	I09
2-I-I-2- Conditions de sulfuration	II2
2-I-2 - Examen des produits obtenus	II3
2-I-2-I- Analyse chimique	II3
2-I-2-2- Analyse radiocristallographique	II5
2-2 - Désulfuration des sulfures obtenus	II7
2-2-I - Conditions expérimentales	II7
2-2-2 - Examen des produits obtenus	II8
2-2-2-I- Analyse chimique	II8
2-2-2-2- Analyse radiocristallographique	I20
2-3 - Réaction des sulfures simples de chrome et de vanadium	I24
2-3-I - Conditions expérimentales	I24
2-3-2 - Examen radiocristallographique des produits obtenus	I25
2-4 - Conclusions	I3I

CONCLUSIONS GENERALES	Page I35
BIBLIOGRAPHIE	I43
TABLE DES MATIERES	I53

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Chromatographie par diffusion sur gel

Vu

Les Membres du Jury :

MM. PARIS

JANIN

COHEN ADAD

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 19 Juin 1967

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

